

**Bestimmung des kalorischen Defekts
bei der Absorption weicher Röntgenstrahlen**

VON

Manfred Säbel

AUS

Stettin

1972 № 345

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1972

Dekan:	Professor Dr.K.Jakobs
Erstberichterstatter:	Professor Dr.Dr.H.Pauly
Zweitberichterstatter:	Professor Dr.N.Fiebiger

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

1.1. Zielsetzung und Begründung der Untersuchung

1.1.1. Zielsetzung

1.1.2. Begründung der Untersuchung

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Definition der Kernbegriffe

2.2. Beschreibung der Kernbegriffe

2.3. Zusammenfassung der Kernbegriffe

3. Methodik

3.1. Beschreibung der Methodik

3.1.1. Beschreibung der Methodik

3.1.2. Beschreibung der Methodik

3.1.3. Beschreibung der Methodik

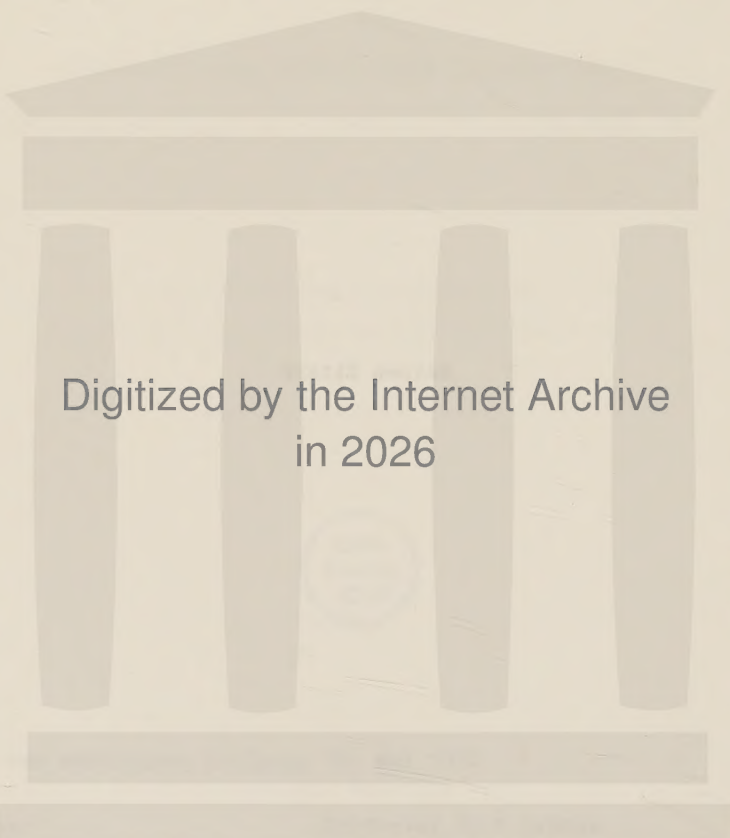
3.1.4. Beschreibung der Methodik

3.1.5. Beschreibung der Methodik

3.1.6. Beschreibung der Methodik

3.1.7. Beschreibung der Methodik

Meinen Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548611_0033

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Methodik	4
2.1. Grundlagen	4
2.1.1. Prinzip der Bestimmung des kalorischen Defekts	4
2.1.2. Auswahl des kalorimetrischen Meßverfahrens	8
2.2. Das Zwillingskalorimeter: Theorie der Meßmethodik	18
2.2.1. Bestimmung des kalorischen Defekts k_{KD} (Messung I)	21
2.2.2. Bestimmung des nicht absorbierten Bruchteils k'_{NA} (Messung II)	26
2.2.3. Bestimmung des rückgestreuten Bruchteils k_{RS} (Messung III und IV)	29
2.2.4. Vollständige Bestimmungsgleichung für den kalorischen Defekt k_{KD}	32
2.3. Das Zwillingskalorimeter: Beschreibung der Meßanordnung	35
2.3.1. Kalorimeter	36
2.3.1.1. Kalorimetergefäß und Abschirmung	36
2.3.1.2. Einsatz zur Messung des kalorischen Defekts k_{KD} (Messung I)	39
2.3.1.3. Einsatz zur Messung des rückgestreuten Bruchteils k_{RS} (Messung III und IV)	42
2.3.1.4. Einsatz zur Messung des nicht absorbierten Bruchteils k'_{NA} (Messung II)	45
2.3.2. Blendensystem und Röntgenröhre	46
2.3.3. Vakuum	49
2.3.4. Elektrische Meßgeräte	50

2.4. Verwendete Absorbermaterialien	51
2.4.1. Metalle	51
2.4.2. Reaktorgraphit	52
2.4.3. Kunststoffe	53
2.4.4. Shonka-Plastik	53
3. Der kalorische Defekt: Meßergebnisse	55
3.1. Überprüfung der Meßmethodik	56
3.2. Reaktorgraphit	57
3.3. Kunststoffe	58
3.4. Shonka-Plastik	62
4. Fehlerbetrachtung	64
5. Der kalorische Defekt: Diskussion der Ergebnisse anhand strahlenchemischer Daten	71
5.1. Reaktorgraphit	72
5.2. Kunststoffe	73
5.2.1. Polyäthylen (PE)	83
5.2.2. Polystyrol (PS)	85
5.2.3. Polyamid (PA)	88
5.2.4. Polymethylmethacrylat (PMMA)	89
5.2.5. Polyvinylchlorid (PVC)	92
5.3. Shonka-Plastik	94
6. Zusammenfassung	95
7. Anhang	98
7.1. Zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung für das nichtstationäre isotherme Kalorimeter	98
7.2. Wärmeverluste	102
7.3. Bestimmung der spektralen Energieflußdichte weicher Röntgenstrahlen aus Schwächungsmessungen	109

7.3.1. Kalorimetrische Bestimmung der Schwächungskurven	109
7.3.2. Ermittlung der spektralen Energie- flußdichte	112
7.4. Der nicht absorbierte Bruchteil $k'_{NA,P}$	116
7.4.1. Meßergebnisse	116
7.4.2. Vergleich mit berechneten Werten	118
7.5. Der rückgestreute Bruchteil k_{RS}	121
7.5.1. Meßergebnisse	121
7.5.1.1. Metalle	121
7.5.1.2. Reaktorgraphit	125
7.5.1.3. Kunststoffe	126
7.5.1.4. Shonka-Plastik	127
7.5.2. Vergleich mit einer Abschätzung nach SCHMIDT	127
8. Literatur	132
9. Häufig benutzte Symbole	138

1. Einleitung und Problemstellung

Bei der kalorimetrischen Bestimmung der Energieflußdichte oder der Dosisleistung ionisierender Strahlen wird in der Regel angenommen, daß die absorbierte Strahlungsenergie vollständig in Wärme (thermische Energie) umgewandelt wird. Ein Teil der absorbierten Energie kann jedoch für endotherme strahlenchemische Reaktionen oder andere strukturelle Änderungen verbraucht werden; in besonderen Fällen [56] können durch ionisierende Strahlen auch exotherme Prozesse ausgelöst werden, so daß die freiwerdende thermische Energie größer als die absorbierte Energie ist.

Die Differenz zwischen absorbierter Strahlungsenergie und freiwerdender thermischer Energie - bezogen auf die absorbierte Energie - soll in dieser Arbeit als kalorischer Defekt bezeichnet werden.

Während der kalorische Defekt in Metallen aus theoretischen Gründen meistens vernachlässigt werden kann, nimmt er in organischen Stoffen aufgrund der strahleninduzierten chemischen Veränderungen (z.B. Gasabspaltung, Vernetzung oder Dissoziation der Moleküle) zum Teil beträchtliche Werte an. 1953 hat PLATZMAN bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, daß in dielektrischen Kristallen - besonders bei tiefen Temperaturen - 20 bis 70 % der absorbierten Energie nicht in thermische Energie umgewandelt werden [87]. BACQ und ALEXANDER vermuten 1961, daß der kalorische Defekt in organischen Systemen und wässrigen Lösungen bis zu 25 % betragen könne [6].

Unmittelbare praktische Bedeutung hat die Größe des kalorischen Defekts bei der Bestimmung der Energiedosis mit kalorimetrischen Methoden. Als Absorber wird hier meistens ein gewebeäquivalentes Material verwendet, das aus einer homogenen Mischung von organischen Stoffen mit anorganischen Zusätzen besteht. Die Energiedosis wird aus dem während der Bestrahlung erfolgenden Temperaturanstieg des Absorbers ermittelt

[49,50,51,72,98]. Der auf diese Weise berechnete Dosiswert ist dann gerade um den kalorischen Defekt zu klein (oder zu groß) und muß entsprechend korrigiert werden.

Eine Berechnung des kalorischen Defekts aus den Parametern des Strahlungsfeldes und den Materialkonstanten des Absorbers ist aufgrund der Vielfalt und Komplexität der zwischen dem primären Akt der Energieabsorption und dem Auftreten der thermischen Energie ablaufenden Degradationsprozesse unmöglich (s. Kap.5). Mit Hilfe der für strahleninduzierte chemische Veränderungen vorliegenden Daten kann jedoch eine Abschätzung des kalorischen Defekts vorgenommen werden: MILVY et al. haben 1958 eine entsprechende Rechnung für eine aus Graphit und Polyäthylen bestehende Mischung durchgeführt und einen Wert von etwa 1 % erhalten [79]. Derartige Abschätzungen sind jedoch auch noch mit einiger Unsicherheit behaftet, da die strahlenchemischen Daten stark von den Versuchsbedingungen abhängen und oft widersprüchlich sind. Zuverlässige Werte für den kalorischen Defekt eines Absorbermaterials können deshalb nur durch Messung erhalten werden. Die ersten Messungen wurden 1969 von FLEMING und GLASS veröffentlicht: Die Autoren bestrahlten Shonka-Plastik, ein gewebeäquivalentes Material (s. Abschn. 2.4.1.), mit monoenergetischen Protonen und fanden einen kalorischen Defekt von 4.2 % [38].

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Messung des kalorischen Defekts im Energiebereich weicher Röntgenstrahlen (mit Erzeugungsspannungen bis zu 60 kV). Seit es Hochleistungs-röntgenröhren mit Berylliumfenster gibt, werden niederenergetische Röntgenstrahlen in zunehmendem Maße bei strahlenchemischen und strahlenbiologischen Untersuchungen verwendet. Die Interpretation der Versuchsergebnisse setzt jedoch eine genaue Kenntnis der Energiedosis voraus. Die kalorimetrische Methode gestattet eine direkte Messung der Energiedosis (in Joule/Gramm) und ist deshalb genauer als ionometrische Methoden [97,98,99]. Voraussetzung ist dabei jedoch - wie schon erwähnt - die zuverlässige Kenntnis des kalorischen Defekts

des Absorbermaterials.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung eines Dosiskalorimeters wurden deshalb Versuche zur Messung des kalorischen Defekts unternommen. Zunächst wurde eine modifizierte Ausführung des von PAULY [83,84] entwickelten isothermen Kalorimeters verwendet; die ersten - noch relativ ungenauen - Meßergebnisse wurden 1969 veröffentlicht [94]. Die mit diesem einfachen Kalorimeter gewonnenen Erfahrungen gaben Anlaß für den Bau eines Zwillingskalorimeters, über das in dieser Arbeit ausführlich berichtet wird. Eine besondere Schwierigkeit bestand dabei in der genauen Bestimmung des nicht in der Probe absorbierten Bruchteils der einfallenden Strahlungsenergie, der - im Gegensatz zu den mit monoenergetischen Protonen durchgeführten Messungen von FLEMING und GLASS [38] - im Energiebereich weicher Röntgenstrahlen nicht vernachlässigt werden kann.

Die in Kap.2 dieser Arbeit dargestellte Meßmethodik zur Bestimmung des kalorischen Defekts wurde an einigen Materialien erprobt, die vor allem als Absorber bei der Bestimmung der Energiedosis verwendet werden. Die Meßergebnisse (Kap.3) werden anhand strahlenchemischer Daten in Kap.5 diskutiert. Im Interesse einer möglichst geschlossenen Darstellung der Methodik und der eigentlichen Meßergebnisse wurden einige Abschnitte der Arbeit in den Anhang verwiesen.

2. Methodik

2.1. Grundlagen

2.1.1. Prinzip der Bestimmung des kalorischen Defekts

Bei der Bestimmung des kalorischen Defekts weicher Röntgenstrahlen wird nur ein Teil E_A der einfallenden Strahlungsenergie E in dem zu untersuchenden Material absorbiert:

$$E_A = E - E_{NA} = E - k_{NA} \cdot E = (1 - k_{NA}) \cdot E \quad (2.1)$$

Der nicht absorbierte Anteil E_{NA} besteht aus durchgelassenen Primärquanten und entweichender Sekundärstrahlung (Quanten und Elektronen); letztere entsteht als Folge der Wechselwirkungsprozesse der Primärquanten mit dem Absorbermaterial (s. Abschn. 7.5.).

Wird die Energie E_A während der Bestrahlungszeit t absorbiert, so läßt sich Gl.(2.1) in der Form

$$E_A = \int_0^t \dot{E}_A \, dt = (1 - k_{NA}) \cdot \int_0^t \dot{E} \, dt = (1 - k_{NA}) \cdot E \quad (2.2)$$

schreiben; dabei ist $\dot{E}_A$ die in der Zeiteinheit absorbierte Energie und $\dot{E}$ die einfallende Strahlungsleistung. Wird nun ein Teil $k_{KD} \cdot E_A$ der absorbierten Energie E_A für strahlenchemische Reaktionen und andere strukturelle Änderungen verbraucht, so tritt schließlich nur

$$E_{TH} = E_A - k_{KD} \cdot E_A = (1 - k_{KD}) \cdot E_A = (1 - k_{KD}) \cdot (1 - k_{NA}) \cdot E \quad (2.3)$$

als thermische Energie in Erscheinung. Aus Gl.(2.3) folgt:

$$k_{KD} = \frac{E_A - E_{TH}}{E_A} \quad . \quad (2.4)$$

Der Quotient k_{KD} wird im folgenden stets als kalorischer Defekt bezeichnet; für k_{KD} gilt:

$$\left. \begin{array}{l} k_{KD} > 0 \\ k_{KD} < 0 \end{array} \right\} \text{ bei } \left\{ \begin{array}{l} \text{endothermen} \\ \text{exothermen} \end{array} \right\} \text{ Prozessen im Absorbermaterial.}$$

Zur Bestimmung von k_{KD} müssen also E_A und E_{TH} gemessen werden. Während E_{TH} direkt meßbar ist, kann die Bestimmung von E_A auf kalorimetrischem Wege nur über Gl.(2.1), d.h. durch Bestimmung von k_{NA} und E , erfolgen. Die Bestimmung von k_{NA} wird in Abschn.2.2. ausführlich beschrieben. Zur Messung der eingestrahlten Energie E wird ein Absorber verwendet, bei dem der kalorische Defekt k_{KD} vernachlässigt werden kann. Diese Anforderung wird für den hier in Frage kommenden Energiebereich weicher Röntgenstrahlen von Metallen mit mittlerer bis hoher Ordnungszahl erfüllt:

Ein kalorischer Defekt könnte nur von Versetzungen der Gitteratome durch schnelle Elektronen herrühren. Um eine derartige Fehlstelle (Frenkel - Defekt [73]) zu erzeugen, muß durch das stoßende Elektron mindestens die Versetzungsenergie $E_d \approx 25$ eV an das Gitteratom übertragen werden [65]. Die relativistische Rechnung liefert für die bei einem elastischen Stoß maximal übertragbare Energie [65]

$$E_{max} = \frac{2 E_e \cdot [E_e + 2 m_e c^2]}{M c^2} ; \quad (2.5)$$

dabei ist

- E_e die kinetische Energie des Elektrons ,
- $m_e c^2$ die Ruheenergie des Elektrons und
- Mc^2 die Ruheenergie des Gitteratoms.

Aus der Bedingung

$$E_{\max} = E_d \quad (2.6)$$

ergibt sich dann die kinetische Energie

$$E_{e,\min} = \sqrt{(m_e c^2)^2 + \frac{E_d}{2} \cdot Mc^2} - m_e c^2, \quad (2.7)$$

die ein Elektron mindestens haben muß, um die Versetzung eines Gitteratoms zu bewirken.

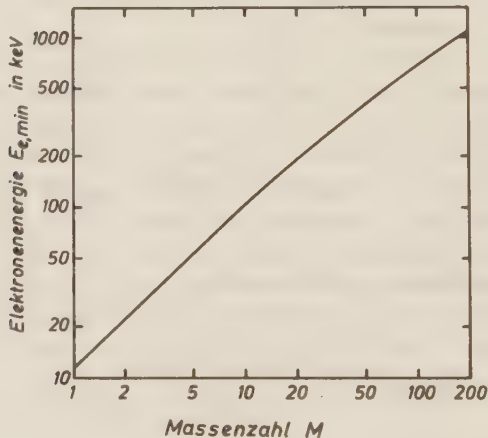


Abb.2.1: Grenzenenergie $E_{e,\min}$ von Elektronen für die Erzeugung von Versetzungen ($E_d = 25$ eV) in Abhängigkeit von der Massenzahl M

In Abb.2.1 ist $E_{e,min}$ in Abhängigkeit von der Massenzahl M der Gitteratome aufgetragen. Da die Grenzenergie der verwendeten Röntgenstrahlung höchstens 50 keV (s. Abschn.2.3.2.) beträgt, ist also in jedem Fall $E_e \leq 50$ keV. Aus Abb.2.1 ergibt sich dann, daß schon für $M > 4$ keine Versetzungen mehr möglich sind.

Die als Folge der Absorptionsprozesse der Primärquanten im Metall entstandenen schnellen Elektronen verlieren ihre Energie vor allem durch Stöße mit den Leitungselektronen und den Elektronen der inneren Schalen der Gitteratome [41,77,92]. Die dabei ablaufenden Energiedegradationsprozesse - wie z.B. Erzeugung und Vernichtung von Plasmonen, Elektron-Elektron- und Elektron-Gitter-Stöße, - sind so schnell, daß spätestens nach 10^{-8} bis 10^{-6} s die gesamte kinetische Energie des schnellen Elektrons als thermische Energie vorliegt [10,42,68,70,89,92,112].

Für die verwendete Meßanordnung, deren zeitliches Ansprechvermögen in der Größenordnung von 1 s liegt, kann also angenommen werden, daß in einem Metallabsorber die absorbierte Energie E_A praktisch sofort vollständig in thermische Energie umgewandelt wird. Aus Gl.(2.3) ergibt sich dann

$$E_{TH,R} = (1 - k_{NA,R}) \cdot E, \quad (2.8)$$

wobei der Index R anzeigt, daß es sich um den (als Referenz dienenden) Metallabsorber handelt. Bezeichnet man die entsprechenden Größen für das zu untersuchende Material mit dem Index P (Probe), und setzt Gl.(2.8) in Gl.(2.3) ein, so ergibt sich⁺)

$$E_{TH,P} = \frac{(1 - k_{KD}) (1 - k_{NA,P})}{(1 - k_{NA,R})} \cdot E_{TH,R} \quad (2.9)$$

⁺) Auf den Index P bei k_{KD} wird im folgenden stets verzichtet.

oder

$$k_{KD} = 1 - \frac{E_{TH,P} \cdot (1 - k_{NH,R})}{E_{TH,R} \cdot (1 - k_{NH,P})} \quad (2.10)$$

Damit ist die Bestimmung von k_{KD} auf die Ermittlung der kalorimetrisch meßbaren Größen $E_{TH,P}$, $E_{TH,R}$, $k_{NA,P}$ und $k_{NA,R}$ zurückgeführt.

2.1.2. Auswahl des kalorimetrischen Meßverfahrens

Zur Bestimmung der thermischen Energie E_{TH} kann eine der in der Kalorimetrie ionisierender Strahlungen gebräuchlichen Meßmethoden verwendet werden. Ausführliche Übersichten über die verschiedenen Meßverfahren findet man in [2,49,50,51,106]; deshalb soll hier nur insoweit ein kurzer Überblick gegeben werden, wie er für das Verständnis der hier vorgenommenen Auswahl des Meßverfahrens notwendig ist.

Ein Kalorimeter besteht aus einem Absorber mit der Wärmekapazität C und der Temperatur T_P , der sich in einem Kalorimetergefäß (Mantel) der Temperatur T_M befindet. Dann findet stets ein Wärmestrom $\dot{Q}$ (Energie/Zeit) zwischen Absorber und Mantel statt, der sich im Falle

$$[T_P(t) - T_M(t)] \ll \{T_P(t), T_M(t)\} \quad (2.11)$$

mit ausreichender Genauigkeit (s. [49,99] und Abschn.7.2) durch das Newton'sche Abkühlungsgesetz

$$\dot{Q} = -K [T_P(t) - T_M(t)] \quad (2.12)$$

beschreiben läßt, wobei K der Wärmeübertragungskoeffizient des Systems ist⁺⁾.

Je nach der Größe des Wärmestromes $\dot{Q}$ kann man verschiedene Kalorimetertypen unterscheiden: adiabatische, semiadiabatische und isotherme Kalorimeter.

Das adiabatische Kalorimeter ist durch

$$\dot{Q} = 0 \quad (2.13)$$

gekennzeichnet. Da der Wärmeübertragungskoeffizient K immer von Null verschieden ist, muß man dafür sorgen, daß

$$T_M(t) = T_P(t) \quad (2.14)$$

gilt, d.h. die Manteltemperatur T_M muß - entsprechend der Temperatur der Probe - gesteuert werden. Die erzeugte thermische Energie E_{TH} kann dann aus der Temperaturerhöhung ΔT_P des Absorbers gegenüber der Anfangstemperatur und der Wärmekapazität C berechnet werden:

$$E_{TH} = C \cdot \Delta T_P. \quad (2.15)$$

Der Wärmeübertragungskoeffizient K muß nicht bekannt sein.

Beim semiadiabatischen und isothermen Kalorimeter wird der Mantel auf konstanter Temperatur T_0 gehalten. Abb.2.2 zeigt zwei typische Anordnungen, die einer Arbeit von PAULY [84] entnommen sind, in der der semiadiabatische und isotherme Fall ausführlich anhand der Lösungen der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung diskutiert wird [83,84].

⁺⁾ Der Wärmeübertragungskoeffizient K ist im allgemeinen temperaturabhängig. Aufgrund der Gültigkeit von Gl.(2.11) kann K jedoch bei den in diesem Abschnitt angestellten Überlegungen als konstant angenommen werden (s. dazu auch Abschn.7.2).

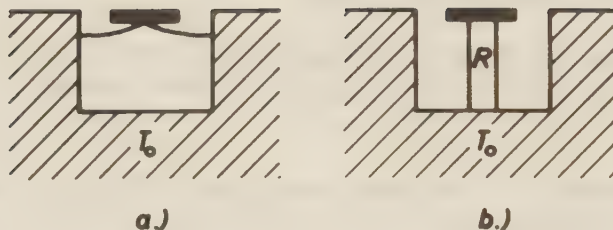


Abb.2.2: Kalorimeteranordnungen (nach [84])

- a) semiadiabatisches Kalorimeter: Absorber an dünnen Fäden aus schlecht wärmeleitendem Material aufgehängt
- b) isothermes Kalorimeter: Absorber über Wärmewiderstand R an Kalorimetergefäß angekoppelt

T_0 ist die konstante Temperatur des Kalorimetergefäßes.

Beim semiadiabatischen Kalorimeter (Abb.2.2.a) wird für möglichst gute thermische Isolation gesorgt, so daß der Wärmeübertragungskoeffizient K möglichst klein ist und der Wärmestrom $\dot{Q}$ nur eine geringe Abweichung vom adiabatischen Fall ($\dot{Q} = 0$) bewirkt. Die Bestimmung von E_{TH} erfolgt dann nach Gl.(2.15) mit einer entsprechenden Korrektur für den Wärmeaustausch [99]. Dabei müssen C und K bekannt sein.

Im isothermen Fall wird dagegen für einen möglichst guten

und wohldefinierten Wärmeaustausch zwischen Absorber und Mantel gesorgt; dies geschieht dadurch, daß der Absorber über einen konstanten Wärmewiderstand R an das Kalorimetergefäß angekoppelt wird (s. Abb.2.2.b). Die Temperatur des Absorbers ist dann im allgemeinen gleich der konstanten Temperatur T_0 des Mantels und die während der Bestrahlung im Absorber auftretende Temperaturerhöhung wird als kleine Abweichung von der Isothermie des Systems betrachtet, die die Messung des Wärmetransportes zwischen Absorber und Mantel ermöglicht. Ist die in der Zeiteinheit durch Absorption von Strahlung erzeugte thermische Energie $\dot{E}_{TH}$ konstant, d.h.

$$\dot{E}_{TH} = L = \text{const} \quad , \quad (2.16)$$

so gilt mit Gl.(2.12) für die zeitliche Temperaturänderung des Absorbers:

$$\dot{T}_P = \frac{L + \dot{Q}}{C} = \frac{L - K(T_P - T_0)}{C} \quad . \quad (2.17)$$

Die Integration von 0 bis t mit der Anfangsbedingung $T_P(t=0) = T_0$ liefert dann:

$$T_P - T_0 = \frac{L}{K} \cdot (1 - e^{-tK/C}) \quad . \quad (2.18)$$

Daraus folgt für $t \rightarrow \infty$:

$$L = K \cdot (T_{P,\infty} - T_0) \quad , \quad (2.19)$$

d.h. L ist gleich dem Wärmestrom vom Absorber zum Mantel; das System befindet sich im stationären Zustand. Dieses Meßverfahren hat den Vorteil, daß die Wärmekapazität C des Absorbers nicht bekannt sein muß.

Hängt $\dot{E}_{TH}$ von der Zeit ab oder ist die Zeitkonstante $\tau = C/K$ zu groß (s. Gl.(2.18)), so kann das isotherme Kalorimeter nur benutzt werden, wenn es im nichtstationären Zustand betrieben wird. Unter bestimmten Voraussetzungen gilt dann nämlich⁺⁾ :

$$E_{TH} = \int_0^{t_1} \dot{E}_{TH} dt = K \cdot \int_0^{t_\infty} (T_P - T_0) dt ; \quad (2.20)$$

dabei ist t_1 die Bestrahlungszeit und t_∞ der Zeitpunkt, zu dem wieder $T_P = T_0$ ist. Mißt man z.B. die Temperaturdifferenz $(T_P - T_0)$ mit einem Thermoelement und zeichnet den Temperaturverlauf mit einem Schreiber auf, so kann das Integral $\int (T_P - T_0) dt$ planimetrisch ausgewertet werden.

Bei der Auswahl eines für unsere Zwecke geeigneten kalorimetrischen Meßverfahrens wurden im wesentlichen folgende Forderungen gestellt:

- 1.) geringer apparativer Aufwand
- 2.) leichte Zugänglichkeit und Auswechselbarkeit der Meßproben (möglichst ohne Dejustierung der Apparatur)
- 3.) kurze Meßzeiten

Außerdem sollte sich das gewählte Verfahren für eine Ausführung als Zwillingskalorimeter eignen (s. Abschn.2.2.).

Das adiabatische Kalorimeter schied vor allem wegen des großen apparativen Aufwandes zur Steuerung der Manteltemperatur aus [78]. Beim semiadiabatischen Kalorimeter sind Punkt 2.) und 3.) weniger gut erfüllt: Der Absorber muß an dünnen Fäden aus schlecht wärmeleitendem Material (z.B. Seide) aufgehängt werden [99]; die zeitlichen Abstände

⁺⁾ Gl.(2.20) wird weiter unten ausführlich abgeleitet.

zwischen den einzelnen Messungen sind groß (s. Abb.2.3.a), da K klein ist und der Absorber sich deshalb nur langsam wieder auf die Manteltemperatur T_0 abkühlt. Dazu kommen Schwierigkeiten bei der Auswertung der Messungen, da die Temperaturverteilung im Absorber - besonders bei schlecht wärmeleitenden Proben - von Ort und Zeit stark abhängig ist [99].

Das isotherme Kalorimeter - im stationären Zustand betrieben - erfüllt Punkt 1.) und 2.) gut. Die Forderung nach kurzen Meßzeiten ist weniger gut erfüllt, da der Absorber sich nach Erreichen des stationären Zustandes wieder auf die Temperatur des Mantels abkühlen muß⁺) (s. Abb.2.3.b). Außerdem läßt sich die Konstanz der Manteltemperatur wegen der langen Bestrahlungszeit nur schwer aufrechterhalten; konstante Manteltemperatur erreicht man nämlich am einfachsten durch hohe Wärmekapazität des Mantels (Ankopplung an ein Wärmereservoir; s. Abschn.2.3.1.) und gute thermische Isolierung gegen die Umgebung. Andererseits muß sich die Strahlenquelle (Röntgenröhre) zur Erzielung eines deutlichen Meßeffektes möglichst nahe am Absorber befinden. Während der Bestrahlung werden in der verwendeten Röntgenröhre etwa 2.5 kW elektrische Leistung in thermische Leistung umgesetzt (s. Abschn.2.3.); der größte Teil davon wird zwar durch das die Röhre durchfließende Kühlwasser abgeführt, dennoch treten am Röhrenmantel Temperaturerhöhungen um 20 °C gegenüber der Umgebungstemperatur auf⁺⁺). Da ein gewisser "Durchgriff" dieser Temperaturänderungen auf das thermisch abgeschirmte

⁺) Bei der später verwendeten Meßanordnung (s. Abschn.2.3.) lagen die Zeiten bis zum Erreichen des stationären Zustandes zwischen 40 und 50 Minuten; für das anschließende Abkühlen des Absorbers auf die Manteltemperatur muß in etwa mit der gleichen Zeitspanne gerechnet werden.

⁺⁺) Am Strahlenaustrittsfenster der Röhre lassen sich sogar Temperaturerhöhungen um 100 - 200 °C messen.

Kalorimetergefäß während der langen Bestrahlungszeiten unvermeidlich ist, erwärmt sich der Mantel allmählich.

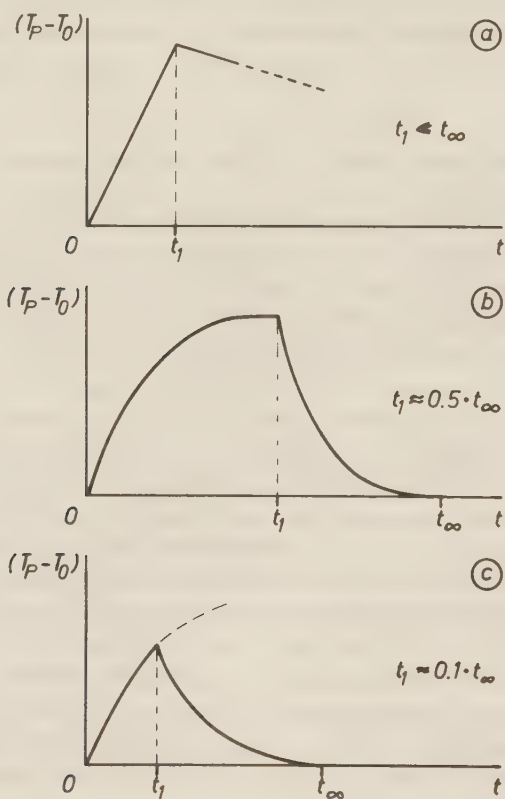


Abb.2.3: Temperaturverlauf ($T_P - T_0$) während der Messung für verschiedene Kalorimetertypen

- a) semiadiabatisches Kalorimeter
- b) isothermes Kalorimeter (stationär)
- c) isothermes Kalorimeter (nichtstationär)

Dabei ist t_1 die Bestrahlungszeit und t_∞ die Zeit, die vergeht, bis T_P wieder gleich T_0 ist.

Es gilt: $t_\infty \text{ (a)} > t_\infty \text{ (b)} > t_\infty \text{ (c)}$.

Betreibt man dagegen das isotherme Kalorimeter im nichtstationären Zustand, so lassen sich die Bestrahlungszeiten klein halten (3 - 5 min; s. auch Abb.2.3) und das System ist, da die Temperatur T_0 des Kalorimetergefäßes durch die Bestrahlung praktisch nicht beeinflußt wird, sofort nach Abkühlung des Absorbers auf die Manteltemperatur wieder betriebsbereit.

Da das nichtstationäre isotherme Kalorimeter die Forderungen 1.) - 3.) noch am besten erfüllt und außerdem für eine Ausführung als Zwillingskalorimeter gut geeignet ist, wurde es in dieser Arbeit zur Messung von E_{TH} benützt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist allerdings die Gültigkeit von Gl.(2.20); dies soll im folgenden näher diskutiert werden:

Ist der Absorber P über einen Wärmewiderstand R an das auf konstanter Temperatur T_0 befindliche Kalorimetergefäß angekoppelt, so findet der Wärmeaustausch zwischen Absorber und Gefäß im wesentlichen über diesen Wärmewiderstand statt. Alle übrigen Wärmeaustauschmöglichkeiten liefern in der Regel nur kleine Korrekturen (s. Abschn.7.2.), die in der folgenden Ableitung zunächst vernachlässigt werden.

Der Wärmewiderstand R ist definiert durch (s. Abb.2.4)

$$R = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\ell}{A} ; \quad (2.21)$$

dabei ist

- λ die spezifische Wärmeleitfähigkeit,
- ℓ die Länge und
- A der Querschnitt des Wärmewiderstandes.

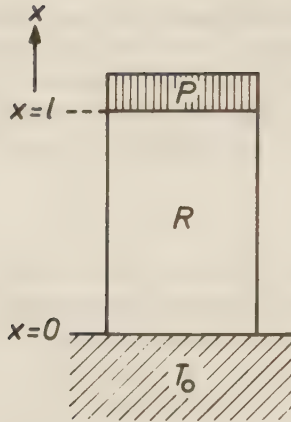


Abb.2.4: Zur Theorie des nichtstationären isothermen Kalorimeters:

Die Probe P ist über den Wärmewiderstand R an das auf konstanter Temperatur T_0 befindliche Kalorimetergefäß angekoppelt.

Für die Wärmestromdichte $\dot{q}$ in R gilt dann:

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \text{grad } T . \quad (2.22)$$

Betrachtet man die Meßanordnung als eindimensionales Modell (s. Abb.2.4), so vereinfacht sich Gl.(2.22):

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{0 < x < l} . \quad (2.23)$$

Nun kann man zeigen, daß für den Fall genügend kleiner Wärmekapazität des Wärmewiderstandes R (s. Abschn.7.2)

$$\left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{0 < x < \ell} = \frac{T(x=\ell, t) - T_0}{\ell} = \frac{T_P(t) - T_0}{\ell} \quad (2.24)$$

gilt.

Damit geht Gl.(2.23) in die Form des Newton'schen Abkühlungsgesetzes (s. Gl.2.12) über:

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \frac{T_P(t) - T_0}{\ell} \quad (2.25)$$

Für den Wärmefluß $\dot{Q}$ durch den gesamten Querschnitt A des Wärmewiderstandes R gilt dann:

$$\dot{Q} = \dot{q} \cdot A = -\frac{\lambda \cdot A}{\ell} \cdot (T_P(t) - T_0) = -\frac{1}{R} (T_P(t) - T_0) \quad (2.26)$$

Integriert man Gl.(2.26) vom Beginn $t=0$ der Bestrahlung (s. Abb.2.3.c) bis zu dem Zeitpunkt t_∞ , in dem T_P wieder gleich T_0 ist, so erhält man die während der Bestrahlungszeit t_1 insgesamt im Absorber erzeugte thermische Energie E_{TH} :

$$E_{TH} = \int_0^{t_1} \dot{E}_{TH} dt = - \int_0^{t_\infty} \dot{Q} dt = \frac{1}{R} \cdot \int_0^{t_\infty} (T_P(t) - T_0) dt \quad (2.27)$$

Dies ist aber Gl.(2.20), wenn man

$$K = \frac{1}{R} \quad (2.28)$$

setzt.

Der Wärmeaustausch erfolgt jedoch im isothermen Kalorimeter nicht nur über den Wärmewiderstand R, sondern auch durch Wärmestrahlung, durch Konvektion der Luft und durch Wärmeleitung der Luft und der Temperaturfühler; deshalb ist Gl.(2.28) nur näherungsweise richtig.

In Abschn.7.2. wird gezeigt, daß dieser zusätzliche Wärmestrom entweder vernachlässigbar oder klein und durch das Newton'sche Abkühlungsgesetz darstellbar ist. Gl.(2.27) gilt dann in der Form

$$E_{TH} = \frac{1}{R_{\Sigma}} \cdot \int_0^{t_{\infty}} (T_P(t) - T_0) dt, \quad (7.48)$$

wobei R_{Σ} der Gesamtwärmewiderstand ist. Von dieser Beziehung wird in Abschn.2.2. Gebrauch gemacht werden.

2.2. Das Zwillingskalorimeter: Theorie der Meßmethodik

Aufgrund der in Abschn.2.1. angestellten Überlegungen wurde zunächst in Anlehnung an das Kalorimeter von PAULY [83,84] ein einfaches isothermes Kalorimeter zur Messung des kalorischen Defekts k_{KD} nach Gl.(2.10) gebaut, das im nichtstationären Zustand betrieben wurde⁺). $E_{TH,R}$ (mit einem Metallabsorber) und $E_{TH,P}$ (mit der jeweiligen Probe) wurden nacheinander gemessen und $k_{NA,P}$ bzw. $k_{NA,R}$ teils durch Messung, teils durch Abschätzung bestimmt.

Die mit diesem Verfahren erhaltenen Meßergebnisse waren jedoch nicht sehr genau, d.h. der (optimistisch) abgeschätzte Fehler lag in der Größenordnung von $\pm 30\%$ [94]. Dies lag

⁺) Über dieses Kalorimeter wurde bereits in [94] ausführlicher berichtet.

vor allem daran, daß die Forderung nach gleicher eingestrahelter Energie E (s. Abschn.2.1.1.) bei den beiden aufeinanderfolgenden Messungen nur mit einer Genauigkeit eingehalten werden könnte, die in der gleichen Größenordnung ($\approx 0.5\%$) wie der zu erwartende kalorische Defekt lag; eine zusätzliche Unsicherheit verursachte die bei derart kleinen Differenzen zwischen den beiden Integralen $\int (T_P - T_0) dt$ zu unempfindliche planimetrische Auswertung. Da außerdem das Kalorimeter zwischen den einzelnen Messungen geöffnet, der Absorber ausgetauscht und anschließend das thermische Gleichgewicht des Systems abgewartet werden mußte, waren die effektiven Meßzeiten ziemlich groß.

Diese Nachteile können weitgehend vermieden werden, wenn das Kalorimeter als Zwillingskalorimeter ausgeführt wird. Im folgenden wird kurz auf das Prinzip des Zwillingskalorimeters eingegangen; die genaue Darstellung der Meßmethodik erfolgt dann in den Abschnitten 2.2.1.-2.2.3.

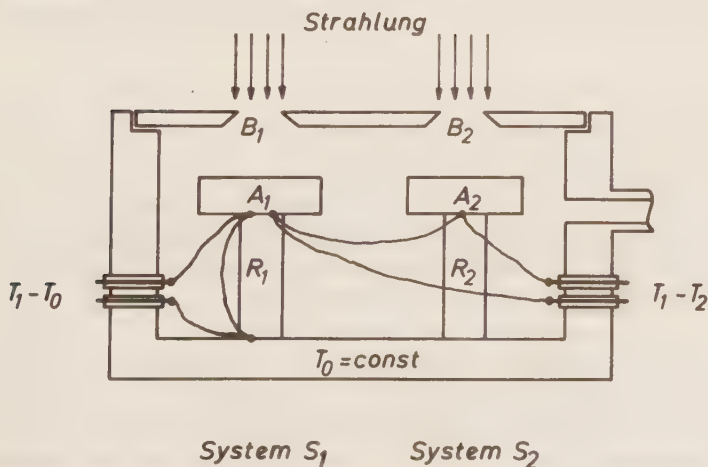


Abb.2.5: Schematische Schnittzeichnung des Zwillingskalorimeters

Das Zwillingskalorimeter (s. Abb.2.5) besteht im wesentlichen aus zwei möglichst identischen Systemen S_1 und S_2 in einem auf konstanter Temperatur T_0 gehaltenen Kalorimetergefäß. Durch zwei Meßblenden B_1 und B_2 wird die gleiche Strahlungsenergie ausgeblendet und in den beiden Absorbern A_1 und A_2 vollständig absorbiert. Die jeweils erzeugte thermische Energie fließt dann über die beiden Wärmewiderstände R_1 und R_2 ab.

Bei der Messung des kalorischen Defekts besteht der Absorber A_1 aus dem als Referenz dienenden Metall und der Absorber A_2 aus dem zu untersuchenden Material. Mißt man mit einem Thermoelement die Temperaturdifferenz $(T_1 - T_0)$ und mit einem zweiten Thermoelement die Temperaturdifferenz $(T_1 - T_2)^{+}$, so kann man zeigen (s. Abschn.2.2.1.), daß der kalorische Defekt

$$k_{KD} = \frac{E_A - E_{TH}}{E_A} \quad (2.4)$$

im wesentlichen durch den Quotienten der beiden Integrale über den jeweiligen Temperaturverlauf bestimmt ist:

$$k_{KD} = \frac{\int_0^{t_{\infty}} (T_1 - T_2) dt}{\int_0^{t_{\infty}} (T_1 - T_0) dt} \quad (2.29)$$

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß Schwankungen der Strahlungsleistung und der Bestrahlungszeit keinen Einfluß auf den Quotienten (2.29) haben, da die beiden Systeme S_1 und S_2 in gleichem Maße davon betroffen werden. Da außerdem

$$|T_1 - T_2| \ll |T_1 - T_0| \quad (2.30)$$

ist, wird die durch die Temperaturdifferenz $(T_1 - T_2)$ erzeugte Thermospannung höher verstärkt und damit die Empfindlichkeit der Methode wesentlich gesteigert.

⁺) T_1 und T_2 sind die Temperaturen an dem oberen Ende der Wärmewiderstände R_1 und R_2 .

Zur vollständigen Bestimmung des kalorischen Defekts k_{KD} sind insgesamt vier Messungen mit dem Zwillingskalorimeter notwendig, die im folgenden mit den Ziffern I bis IV bezeichnet werden. Jede dieser Messungen besteht wieder aus zwei Teilmessungen.

Bei der ersten Messung (Anordnung A) wird in beiden Systemen der Referenzabsorber eingesetzt; dadurch wird die "Apparatekonstante" des Kalorimeters bestimmt, die die Tatsache beschreibt, daß die beiden Systeme nur annähernd gleichgemacht werden können. Bei der zweiten Messung (Anordnung B) wird dann die zu untersuchende Probe in das System S_2 eingesetzt. Aus den beiden Messungen kann dann der eigentliche Meßeffect bestimmt werden.

Zur Durchführung der Messungen I - IV dienen auswechselbare Einsätze, die jeweils im Innern des Kalorimetergefäßes befestigt werden. Die technische Ausführung dieser Einsätze wird in Abschn.2.3. beschrieben; bei der Ableitung der den einzelnen Messungen zugeordneten Bestimmungsgleichungen (Abschn.2.2.1. - 2.2.3.) wird dagegen immer nur das Schema der Meßanordnung angegeben.

2.2.1. Bestimmung des kalorischen Defekts k_{KD} (Messung I)

Will man den kalorischen Defekt von Kunststoffen, gewebeäquivalenten Materialien (z.B. Shonka-Plastik) oder Biochemikalien messen, so sind bei der hier verwendeten Strahlenqualität - einer Röntgenstrahlung von 30 bzw. 50 kV Erzeugungsspannung^{+) -} Schichtdicken von einigen Zentimetern notwendig, um praktisch vollständige Absorption zu erhalten. Dadurch wird aber die Wärmekapazität und damit die

^{+) Zur Wahl der verwendeten Erzeugungsspannung s. Abschn.2.3.2.}

Zeitkonstante des Systems sehr groß; dies hat dann wiederum sehr lange Meßzeiten und folglich eine größere Störanfälligkeit des Systems zur Folge. Aus diesem Grunde wurden Meßproben verwendet, die nur etwa 50 % der einfallenden Strahlungsenergie absorbieren ($k_{NA,P} \approx 0.5$); der Rest der eingestrahnten Energie wurde in einer Metallscheibe absorbiert (s. Abb.2.7).

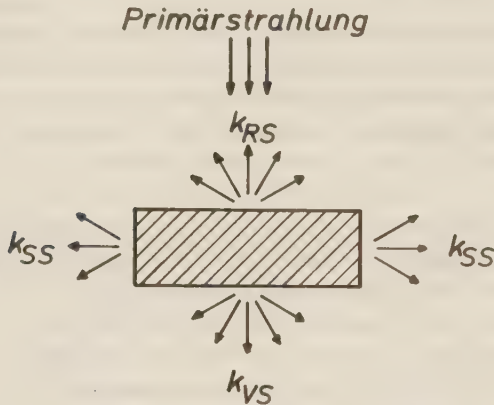


Abb.2.6: Aufspaltung der nicht absorbierten Energie $k_{NA} \cdot E$ in die einzelnen Streuanteile (Erklärung der Größen k_{RS} , k_{SS} und k_{VS} im Text)

Für die spätere Diskussion des Meßvorganges ist es günstig, den nicht in der Probe absorbierten Anteil $k_{NA} \cdot E$ (s.Gl.(2.2)) der eingestrahnten Energie aufzuspalten:

$$k_{NA} \cdot E = (k_{RS} + k'_{NA}) \cdot E = (k_{RS} + k_{SS} + k_{VS}) \cdot E \quad (2.31)$$

Dabei bedeutet (s. Abb.2.6)

k_{RS} den durch die Deckfläche - entgegen der Richtung der Primärstrahlung - austretenden Anteil ("Rückstreuung"),

- k_{SS} den seitlich (durch den Mantel des zylindrischen Absorbers) austretenden Anteil und
 k_{VS} den durch die Grundfläche - in Richtung der Primärstrahlung - austretenden Anteil.

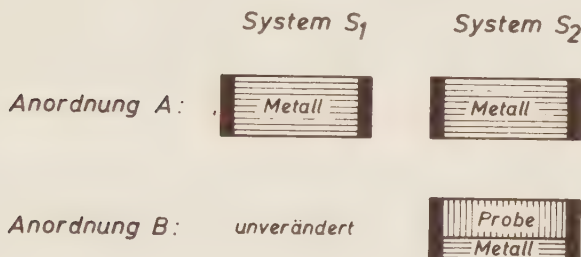


Abb.2.7: Schema der Meßanordnung bei der Bestimmung des kalorischen Defekts (Messung I)

In Abb.2.7 ist das Schema der Meßanordnung bei der Bestimmung des kalorischen Defekts dargestellt. Die beiden Absorber sind in einem Metallzylinder gehalten, dessen Mantel dick genug ist, um die aus dem Absorber seitlich austretende Streustrahlung praktisch vollständig zu absorbieren (s. Abschn.2.3.1.)⁺). Aufgrund des vorher Gesagten gilt für die in die beiden Systeme S_1 und S_2 eingestrahelte Energie:

$$E_2 = \alpha \cdot E_1 \quad (2.32)$$

und für die beiden Gesamtwärmewiderstände

$$R_{\Sigma,2} = \beta \cdot R_{\Sigma,1} \quad (2.33)$$

⁺) Bei allen Messungen ist der Querschnitt des auftreffenden Strahlenbündels kleiner als der Absorberquerschnitt (s. Abschn.2.3.2.)

wobei α und β^+ konstant und nicht sehr von Eins verschieden sind.

Betrachten wir zunächst Anordnung A, bei der zwei Metallabsorber aus gleichem Material in das Kalorimeter eingebracht werden. Die Absorber sind so dimensioniert (s. Abschn.2.3.2. und 2.4.1.), daß für S_1 und S_2

$$k_{SS,R} = k_{VS,R} = 0 \quad (2.34)$$

ist. Außerdem gilt (s. Abschn.2.1.1.) für S_1 und S_2

$$k_{KD,R} = 0. \quad (2.35)$$

Mit Gl.(2.3), (2.31) und (7.48) folgt dann:

$$\text{System } S_1: E_{TH,1} = (1 - k_{RS,1,R}) \cdot E_1 = \frac{1}{R_{\Sigma,1}} \cdot \int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_0] dt. \quad (2.36)$$

$$\text{System } S_2: E_{TH,2} = (1 - k_{RS,1,R}) \cdot E_2 = \frac{1}{R_{\Sigma,2}} \cdot \int_0^{t_\infty} [T_2(t) - T_0] dt. \quad (2.37)$$

Subtrahiert man nun Gl.(2.37) von Gl.(2.36), so erhält man:

$$(1 - k_{RS,1,R}) (E_1 R_{\Sigma,1} - E_2 R_{\Sigma,2}) = \int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_2(t)] dt \quad (2.38)$$

und nach Einsetzen von Gl.(2.32) und (2.33) und anschließende Division durch Gl.(2.36)

⁺) Da das Blendensystem (B_1, B_2) fest mit der Röhre verbunden ist (s. Abschn.2.3.2.), ändert sich α nicht, so lange keine relativen Änderungen in der räumlichen Verteilung der Energieflußdichte eintreten.

$$1 - \alpha \cdot \beta = \frac{\int_0^{t_\infty} [\bar{T}_1(t) - \bar{T}_2(t)] dt}{\int_0^{t_\infty} [\bar{T}_1(t) - \bar{T}_0] dt} \stackrel{\text{Def.}}{=} \bar{T}_{A,KD} \quad (2.39)$$

$\bar{T}_{A,KD}$ ist also der Quotient aus den beiden Integralen über die gemessenen Temperaturverläufe.

Bei Anordnung B wird im System S_2 der Metallabsorber durch die zu untersuchende Probe ersetzt, unter der sich eine Metallscheibe befindet, die den Rest der einfallenden Strahlung praktisch vollständig absorbiert. Das System S_1 bleibt unverändert. Für E_{TH} gilt dann

$$\text{System } S_1: E_{TH,1} = (1 - k_{RS,R}) \cdot E_1 = \frac{1}{R_{\Sigma,1}} \cdot \int_0^{t_\infty} [\bar{T}_1(t) - \bar{T}_0] dt. \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \text{System } S_2: E_{TH,2} &= (1 - k_{RS,P} - k'_{NH,P})(1 - k_{KD}) \cdot E_2 + k'_{NH,P} \cdot E_2 = \\ &= \frac{1}{R_{\Sigma,2}} \cdot \int_0^{t_\infty} [\bar{T}_2(t) - \bar{T}_0] dt. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Führt man nun die gleichen Rechenoperationen wie bei Anordnung A durch, so erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} 1 - \frac{[(1 - k_{RS,P} - k'_{NH,P})(1 - k_{KD}) + k'_{NH,P}] \cdot \alpha \beta}{(1 - k_{RS,R})} &= \\ = \frac{\int_0^{t_\infty} [\bar{T}_1(t) - \bar{T}_2(t)] dt}{\int_0^{t_\infty} [\bar{T}_1(t) - \bar{T}_0] dt} &\stackrel{\text{Def.}}{=} \bar{T}_{B,KD}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Setzt man nun $\alpha \cdot \beta$ aus Gl.(2.39) ein und definiert den Quotienten

$$M_{KD} = \frac{1 - F_{B,KD}}{1 - F_{A,KD}}, \quad (2.42)$$

der nur aus gemessenen Größen besteht, so erhält man zunächst

$$(1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P}) \cdot (1 - k_{KD}) + k'_{NA,P} = M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}) \quad (2.43)$$

und daraus schließlich

$$k_{KD} = 1 - \frac{[M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}) - k'_{NA,P}]}{(1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P})} : \quad (2.44)$$

Dabei ist M_{KD} durch die Messungen nach Anordnung A und B festgelegt; die Größen $k'_{NA,P}$ (Messung II), $k_{RS,R}$ (Messung III) und $k_{RS,P}$ (Messung IV) müssen noch bestimmt werden.

2.2.2. Bestimmung des nicht absorbierten Bruchteils $k'_{NA,P}$ (Messung II)

Mit dieser Messung wird der Bruchteil $k'_{NA} \cdot E$ der eingestrahelten Energie bestimmt, der die Meßprobe seitlich und durch die Grundfläche verläßt (s. Gl.(2.31)). In Abb.2.8 ist die Meßanordnung schematisch dargestellt.

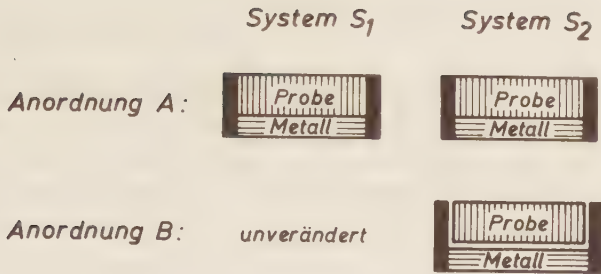


Abb.2.8: Schema der Meßanordnung bei der Bestimmung des nicht absorbierten Bruchteils k_{NA}^I (Messung II).

Bei Anordnung A bestehen beide Absorber aus der Kombination Probe - Metall und die Rechnung liefert, wie in Abschn.2.2.1.,

$$1 - \alpha\beta = \frac{\int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_2(t)] dt}{\int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_0] dt} \stackrel{\text{Def.}}{=} F_{A,NA} \quad (2.45)$$

Bei Anordnung B wird die Probe im System S_2 thermisch isoliert in einem zylindrischen Topf gehalten, dessen Boden aus dem gleichen Metall wie bei Messung A besteht. Das System S_1 bleibt unverändert. Die entsprechenden Gleichungen für E_{TH} lauten dann:

$$\begin{aligned} \text{System } S_1: E_{TH,1} &= (1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P}) (1 - k_{KD}) \cdot E_1 + k'_{NA,P} \cdot E_1 = \\ &= \frac{1}{R_{\Sigma,1}} \cdot \int_0^{t_{\infty}} [T_1(t) - T_0] dt. \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\text{System } S_2: E_{TH,2} = k'_{NA,P} \cdot E_2 = \frac{1}{R_{\Sigma,2}} \cdot \int_0^{t_{\infty}} [T_2(t) - T_0] dt. \quad (2.47)$$

Der weitere Gang der Rechnung verläuft wieder genauso wie in Abschn.2.2.1. Aus

$$1 - \frac{k'_{NA,P} \cdot \alpha \beta}{(1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P})(1 - k_{KD}) + k'_{NA,P}} = \frac{\int_0^{t_{\infty}} [T_1(t) - T_2(t)] dt}{\int_0^{t_{\infty}} [T_1(t) - T_0] dt} \stackrel{\text{Def.}}{=} \bar{T}_{B,NA} \quad (2.48)$$

erhält man durch Einsetzen von Gl.(2.43) und (2.45):

$$\frac{k'_{NA,P} \cdot (1 - \bar{T}_{A,NA})}{M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R})} = 1 - \bar{T}_{B,NA} \quad (2.49)$$

und mit

$$M_{NA,P} = \frac{1 - \bar{T}_{B,NA}}{1 - \bar{T}_{A,NA}} \quad (2.50)$$

folgt

$$k'_{NA,P} = M_{NA,P} \cdot M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}) \quad (2.51)$$

$M_{NA,P}$ ist dabei durch die Messungen nach Anordnung A und B bestimmt; der Faktor $M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R})$ berücksichtigt den kalorischen Defekt.

2.2.3. Bestimmung des rückgestreuten Bruchteils k_{RS}
(Messung III und IV)

Mit dieser Messung wird der Bruchteil $k_{RS} \cdot E$ der eingestrahlten Energie bestimmt, der durch die Oberfläche des Absorbers (entgegen der Richtung der Primärstrahlung) austritt. Die Meßanordnung ist in Abb.2.9 (für den Referenzabsorber) schematisch dargestellt.

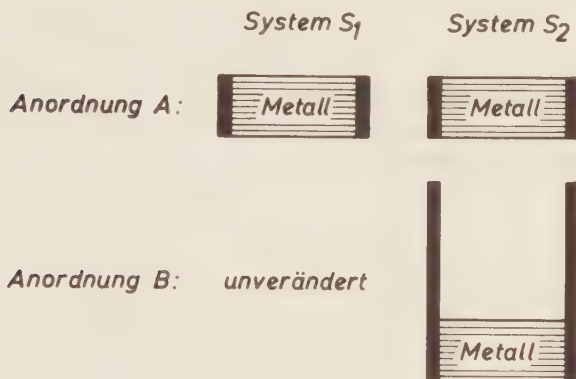


Abb.2.9: Schema der Meßanordnung zur Bestimmung des rückgestreuten Anteils k_{RS} (für den Metallabsorber; Messung III)

Bei Anordnung A sind wieder beide Systeme gleich. Bei Anordnung B wird im System S_2 auf den Absorber ein Metallzylinder aufgesetzt, der den Bruchteil $\omega \cdot k_{RS} \cdot E$ der eingestrahlten Energie E "einfängt"; dieser Bruchteil trägt dann ebenfalls zur thermischen Energie E_{TH} bei.

Ist die Winkelverteilung der Streustrahlung isotrop (s. dazu Abschn.7.5) und der Querschnitt des einfallenden Strahlenbündels klein gegen den Zylinderquerschnitt, so gilt

für den Bruchteil ω der "eingefangenen" Streustrahlung:

$$\omega = \left(1 + \frac{r^2}{h^2}\right)^{-1/2} . \quad (2.52)$$

Dabei ist

- r der Innenradius des Zylinders (= Radius des Absorbers) und
- h die Zylinderhöhe.

Zunächst soll die Bestimmungsgleichung von k_{RS} für den Metallabsorber (Referenz) abgeleitet werden (Messung III). Anordnung A liefert wie vorher

$$1 - \alpha\beta = \frac{\int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_2(t)] dt}{\int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_0] dt} \stackrel{\text{Def.}}{=} F_{R,RS,R} . \quad (2.53)$$

Für Anordnung B erhält man dann (s. Abb.2.9) bei praktisch totaler Absorption der einfallenden Strahlung ($k'_{NA,R} = 0$):

$$\text{System } S_1: E_{TH,1} = (1 - k_{RS,R}) \cdot E_1 = \frac{1}{R_{\Sigma,1}} \cdot \int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_0] dt . \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned} \text{System } S_2: E_{TH,2} &= (1 - k_{RS,R}) \cdot E_2 + \omega \cdot k_{RS,R} \cdot E_2 = \\ &= \frac{1}{R_{\Sigma,2}} \cdot \int_0^{t_\infty} [T_2(t) - T_0] dt . \end{aligned} \quad (2.55)$$

Rechnet man wie in den vorhergehenden Abschnitten weiter, so erhält man

$$1 - \frac{[1 - (1 - \omega_R) \cdot k_{RS,R}] \alpha \beta}{(1 - k_{RS,R})} = \frac{\int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_2(t)] dt}{\int_0^{t_\infty} [T_1(t) - T_0] dt} \stackrel{\text{Def.}}{=} F_{B,RS,R} \quad (2.56)$$

Mit Gl.(2.53) und

$$M_{RS,R} = \frac{1 - F_{B,RS,R}}{1 - F_{A,RS,R}} \quad (2.57)$$

ergibt sich zunächst

$$\omega_R \cdot k_{RS,R} = (M_{RS,R} - 1) (1 - k_{RS,R}) \quad (2.58)$$

und daraus schließlich

$$k_{RS,R} = \left(\frac{\omega_R}{M_{RS,R} - 1} + 1 \right)^{-1} \quad (2.59)$$

Bei der Bestimmung von k_{RS} für die Probe/Metall - Kombination (Messung IV) nach der in Abb.2.9 dargestellten Meßanordnung sehen die Gleichungen etwas anders aus, da der kalorische Defekt k_{KD} berücksichtigt werden muß.

Anordnung A liefert

$$1 - \alpha \beta = F_{A,RS,P} \quad (2.60)$$

Für E_{TH} erhält man bei Anordnung B:

$$\begin{aligned} \text{System } S_1: E_{TH,1} &= (1 - k_{RS,P} - k'_{NR,P})(1 - k_{KD}) \cdot E_1 + k'_{NR,P} \cdot E_1 = \\ &= \frac{1}{R_{\Sigma,1}} \cdot \int_0^{t_{\infty}} [T_1(t) - T_0] dt . \end{aligned} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} \text{System } S_2: E_{TH,2} &= (1 - k_{RS,P} - k'_{NR,P})(1 - k_{KD}) \cdot E_2 + k'_{NR,P} \cdot E_2 + \\ &+ \omega_P \cdot k_{RS,P} \cdot E_2 = \frac{1}{R_{\Sigma,2}} \cdot \int_0^{t_{\infty}} [T_2(t) - T_0] dt . \end{aligned} \quad (2.62)$$

Mit Gl.(2.43), (2.60) und

$$M_{RS,P} = \frac{1 - F_{B,RS,P}}{1 - F_{A,RS,P}} \quad (2.63)$$

erhält man dann nach einigen Umformungen:

$$k_{RS,P} = \frac{1}{\omega_P} \cdot (M_{RS,P} - 1) \cdot M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}) . \quad (2.64)$$

$M_{RS,P}$ ist durch die Messungen nach Anordnung A und B bestimmt; der Faktor $M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R})$ berücksichtigt den kalorischen Defekt.

2.2.4. Vollständige Bestimmungsgleichung für den kalorischen Defekt k_{KD}

Für die Bestimmung des kalorischen Defekts k_{KD} sind also insgesamt vier Messungen (Messung I - IV) notwendig. Diese Messungen liefern die Größen

$$\begin{aligned} M_{KD} & \quad (\text{Messung I}), \\ M_{NA,P} & \quad (\text{Messung II}), \\ M_{RS,R} & \quad (\text{Messung III}) \text{ und} \\ M_{RS,P} & \quad (\text{Messung IV}), \end{aligned}$$

aus denen dann der kalorische Defekt k_{KD} berechnet werden kann. Setzt man nämlich die Gleichungen für den nicht absorbierten Bruchteil der eingestrahnten Energie

$$k_{NA,P}^I = M_{NA,P} \cdot M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}), \quad (2.51)$$

für den vom Referenzabsorber rückgestreuten Bruchteil

$$k_{RS,R} = \left(\frac{\omega_R}{M_{RS,R} - 1} + 1 \right)^{-1} \quad (2.59)$$

und für den von der Probe/Metall - Kombination rückgestreuten Bruchteil

$$k_{RS,P} = \frac{1}{\omega_P} \cdot (M_{RS,P} - 1) \cdot M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}) \quad (2.64)$$

in die ursprüngliche Bestimmungsgleichung für den kalorischen Defekt

$$k_{KD} = 1 - \frac{M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}) - k_{NA,P}^I}{1 - k_{RS,P} - k_{NA,P}^I} \quad (2.44)$$

ein, so erhält man nach einigen Umformungen:

$$k_{KD} = 1 - \frac{1 - M_{NA,P}}{\frac{1 + (M_{RS,R} - 1)\omega_R}{M_{KD}} - \frac{1}{\omega_P} \cdot (M_{RS,P} - 1) - M_{NA,P}} \quad (2.65)$$

Dies ist die vollständige Bestimmungsgleichung für den kalorischen Defekt k_{KD} , die nur noch die unmittelbar aus der Messung hervorgehenden Größen M_{KD} , $M_{NA,P}$, $M_{RS,R}$, $M_{RS,P}$ und die "Geometriefaktoren" ω_R und ω_P enthält.

In Tab.2.1 ist der Zusammenhang zwischen den Messungen I - IV und den sich daraus ergebenden Größen M_{Index} noch einmal dargestellt. Außerdem kann man dieser Tabelle entnehmen, welche der Größen M_{Index} für die Berechnung von k_{KD} , $k'_{NA,P}$, $k_{RS,R}$ und $k_{RS,P}$ bekannt sein müssen.

Tab.2.1: Zusammenhang zwischen M_{Index} und k_{Index} (Näheres s. Text)

Die zur Berechnung von k_{Index} notwendigen Größen M_{Index} sind mit (+) gekennzeichnet.

Messung :	I	II	III	IV
M_{Index} :	M_{KD}	$M_{NA,P}$	$M_{RS,R}$	$M_{RS,P}$
k_{KD}	+	+	+	+
$k'_{NA,P}$	+	+	+	
$k_{RS,R}$			+	
$k_{RS,P}$	+		+	+

2.3. Das Zwillingskalorimeter: Beschreibung der Meßanordnung

Die Meßanordnung zur Durchführung der für die Bestimmung des kalorischen Defekts notwendigen Messungen I - IV ist in Abb. 2.10 schematisch dargestellt.

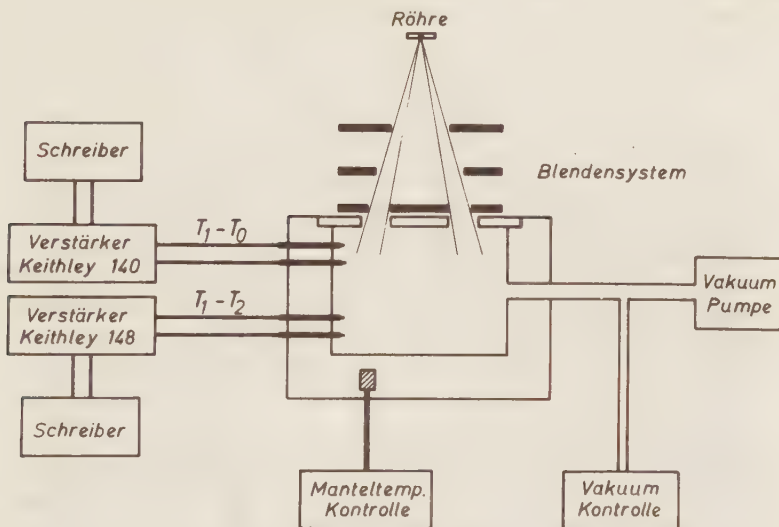


Abb.2.10: Schema der Meßanordnung zur Durchführung der Messungen I - IV

Das evakuierte und thermisch gegen die Umgebung isolierte Kalorimetergefäß wird auf konstanter Temperatur T_0 gehalten (s. Abschn.2.3.1.) und kann verschiedene Einsätze zur Durchführung der Messungen I - IV, die die Größen M_{Index} liefern, aufnehmen. Die einfallende Strahlungsleistung wird durch ein fest mit der Röhre verbundenes Blendensystem bestimmt (s. Abschn.2.3.2.). Die Messung der Temperaturänderungen ($T_1 - T_0$) und ($T_1 - T_2$) erfolgt über Thermoelemente; die erzeugten Thermospannungen werden mit je einem Gleichspannungsverstärker verstärkt und mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet (s. Abschn.2.3.4.).

2.3.1. Kalorimeter

2.3.1.1. Kalorimetergefäß und Abschirmung

In Abb.2.11 ist das Kalorimetergefäß einschließlich Abschirmung und Blendensystem in einer vereinfachten Schnittzeichnung dargestellt.

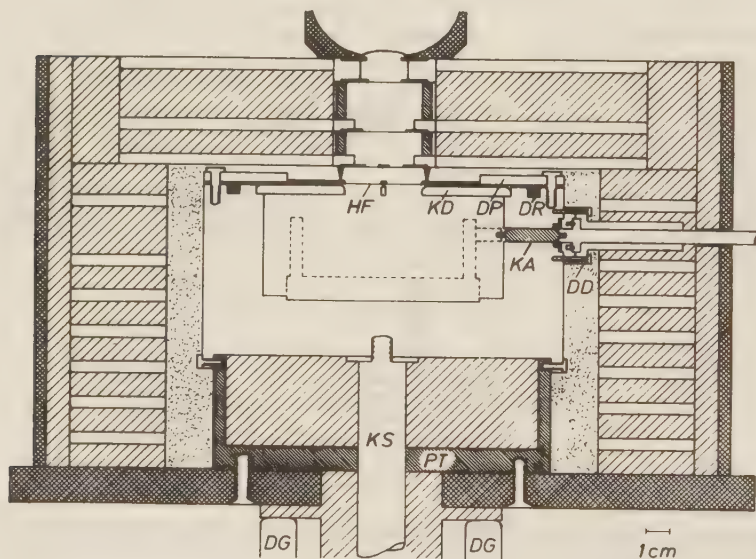


Abb.2.11: Kalorimetergefäß und Abschirmung (vereinfachte Schnittzeichnung)



Styropor



Kupfer



Kunststoff
(z.B. Plexiglas)



Aluminium



Schaumgummi

Das zylindrische Kalorimetergefäß besteht aus massivem Kupfer (≈ 7.5 kg). In den Boden des Gefäßes ist ein 30 cm langer Kupferstab KS eingeschraubt, der in ein mit 10 l Wasser gefülltes Dewargefäß DG eintaucht; dadurch wird die effektive Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes erhöht und die Stabilität der Manteltemperatur T_0 verbessert. Nach oben ist der Innenraum des Kalorimeters zunächst durch einen Kupferdeckel KD abgeschlossen, in dem sich zwei Bohrungen für die ausgeblendeten Strahlenbündel befinden; dann folgt eine 60 μ m dicke Hostaphan-Folie HF, die durch einen Dichtungsring DR an die Deckplatte DP gepreßt wird.

Im Kalorimetermantel befinden sich elektrisch isolierte Durchführungen für die Messung der Temperaturdifferenzen ($T_1 - T_0$) und ($T_1 - T_2$) und eine Bohrung für den Anschluß der Vakuumpumpe. Außerdem ist in den Mantel eine Drehdurchführung DD eingelassen, mit der der Absorber im System S_2 um 180° gedreht werden kann; dadurch können die Messungen nach Anordnung A und B (s. Abschn.2.2.) hintereinander ausgeführt werden, ohne daß das Kalorimetergefäß geöffnet werden muß (s. auch Abschn.2.3.1.2.). Um eine gute thermische Isolierung des Kalorimereinsatzes (in Abb.2.11 gestrichelt angedeutet) gegen die Umgebung aufrechtzuerhalten, wurde das im Mantel befindliche Achsenstück KA der Drehdurchführung aus Kunststoff gefertigt (Polyamid; $\lambda \approx 0.2 \cdot 10^{-3}$ W/cm K).

Das Kalorimetergefäß ist nach allen Seiten sorgfältig thermisch abgeschirmt: Es steht auf einem Plexiglastopf PT, der innen mit Styropor ausgefüllt und fest mit der Grundplatte aus Aluminium verbunden ist. Röhrenseitig ist das Kalorimeter durch ein "Sandwich" aus Messing- und Styroporplatten abgeschirmt. Diese Aufeinanderfolge von Materialien mit schlechter Wärmeleitfähigkeit und solchen mit hoher Wärmeleitfähigkeit und großer Wärmekapazität bewirkt eine sehr gute "Dämpfung" der von der Röhre während der Bestrahlung ausgehenden Temperaturerhöhungen. Außerdem haben die Messingplatten die Aufgabe, die in den einzelnen Blenden durch die Strahlung erzeugte thermische Energie auf eine große Wärmekapazität zu verteilen und

so die Temperaturerhöhungen im Blendensystem möglichst klein zu halten. Seitlich ist das Kalorimetergefäß zunächst von einer Schicht aus Schaumgummiflocken umgeben; dann folgt wieder ein Styropor-Messing - "Sandwich". Den Abschluß nach außen bilden vier abnehmbare, mit Styropor beklebte Aluminiumplatten (s. Abb.2.12).

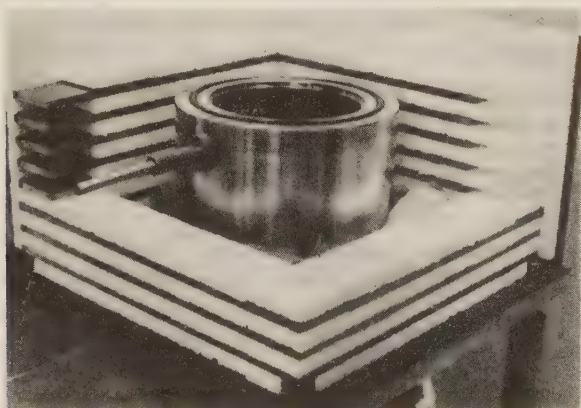


Abb.2.12: Kalorimetergefäß und Abschirmung

Im Kalorimetermantel befindet sich eine Bohrung, in die der Temperaturfühler des Quarzthermometers der Firma Hewlett & Packard eingeführt werden kann (in Abb.2.11 nicht eingezeichnet); dieses Thermometer zeigt noch Temperaturunterschiede von $1 \cdot 10^{-4}$ K an. Eine typische Messung ergab eine Drift der Manteltemperatur T_0 von $3 \cdot 10^{-3}$ K/h aufgrund der Temperaturänderungen im Meßraum. Unter den üblichen Bestrahlungsbedingungen (Erzeugungsspannung: 30 kV; Röhrenstrom: 80 mA; Bestrahlungszeit: 3 min) erhöhte sich die Drift auf $5 \cdot 10^{-3}$ K/h und blieb während der Meßzeit (≈ 1 h) konstant. Eine Abschätzung zeigte, daß eine Drift dieser Größenordnung keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Messungen hat.

2.3.1.2. Einsatz zur Messung des kalorischen Defekts k_{KD} (Messung I)

Der in Abb.2.13 und 2.14 dargestellte Einsatz zur Bestimmung des kalorischen Defekts ist aus massivem Kupfer hergestellt. Er wird durch zwei Kegelstifte im Kalorimeter arretiert (und justiert) und dann mit dem Kalorimeterboden verschraubt.

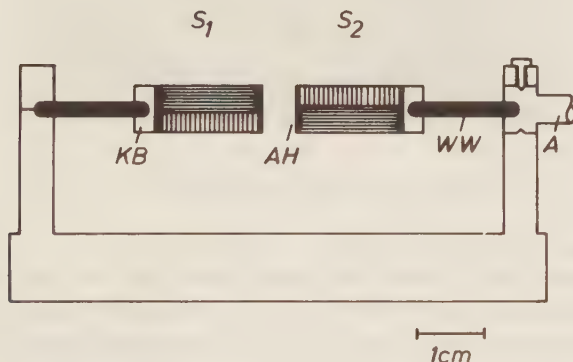


Abb.2.13: Schnittzeichnung des Einsatzes zur Messung des kalorischen Defekts (Messung I)

Die Abbildung zeigt Anordnung B von Messung I (s. Abb.2.7). Bei Anordnung A ist das System S_2 um 180° gedreht und die Metallscheibe dient dann als Referenzabsorber. Um die Wärmekapazität in beiden Systemen möglichst gleich zu halten, befindet sich in S_1 unter dem totalabsorbierenden Referenzabsorber ebenfalls eine Scheibe aus dem zu untersuchenden Material.

 Kupfer

 Metall
(z.B. Blei)

 Silberstahl

 Probe
(z.B. Kunststoff)

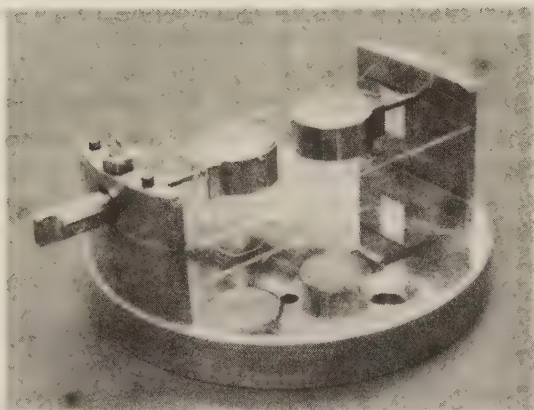


Abb.2.14: Einsatz zur Messung des kalorischen Defekts

Die beiden Systeme S_1 und S_2 - bestehend aus Absorber, Absorberhalterung AH und Wärmewiderstand WW - haben die gleichen Abmessungen. Die Absorberhalterung AH besteht aus einem Kupferzylinder (Höhe: 7 mm, Innendurchmesser: 15 mm, Wandstärke: 0.5 mm), der außen vergoldet wurde, um eine Oxydation der Manteloberfläche und damit eine Änderung der Emissivität ϵ zu vermeiden. Im Zylindermantel befinden sich zwei Schrauben (M 1.4), mit denen die zu untersuchende Probe und der Referenzabsorber festgeklemmt werden können. An den Zylinder ist ein kleiner Kupferblock KB angelötet, an dem die eine Lötstelle des Thermoelements angebracht werden kann. Die Wärmewiderstände WW bestehen aus einem 12 mm langen Stift aus Silberstahl⁺⁾ mit einem Durchmesser von 2 mm, der in den Kupferblock KB eingeschraubt und verlötet ist.

Das andere Ende des Wärmewiderstandes ist im System S_1 in einer Bohrung festgeklemmt, im System S_2 dagegen in eine

⁺⁾ Silberstahl C115 W2 (1.15 % Kohlenstoff), Werkstoff Nr. 1650, der Deutschen Edelstahlwerke AG (Krefeld); spez. Wärme: $c_p = 0.46 \text{ J/g}\cdot\text{K}$; Wärmeleitfähigkeit: $\lambda = 0.20 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$.

Kupferscheibe eingeschraubt, die in der Wand des Einsatzes drehbar gelagert ist und eine Drehung des Systems um 180° ermöglicht; dadurch können die Teilmessungen (nach Anordnung A und B) von Messung I ohne Öffnen des Kalorimetergefäßes durchgeführt werden (s. Text zu Abb.2.13). Die von der Kupferscheibe ausgehende Achse A wird an die Kunststoffachse KA (s. Abb.2.11) angekoppelt.

Die Lötstellen des Thermoelements zur Messung von $(T_1 - T_0)$ befinden sich am Kupferblock KB von S_1 bzw. auf der Wand des Einsatzes. Sie werden elektrisch isoliert mit Tesafilm (Emissivität: $\varepsilon = 0.9$) befestigt, der dann - um die Wärmeabstrahlung herabzusetzen - mit Aluminiumfolie ($\varepsilon = 0.05$) abgedeckt wird. Die Lötstellen des Thermoelements zur Messung von $(T_1 - T_2)$ befinden sich an den Kupferblöcken KB des Systems S_1 bzw. S_2 .

Als Thermopaar wurde Chromnickel-Stahl gegen Konstantan (Firma Isabellenhütte, Dillenburg) verwendet, das sich durch kleine Wärmeleitfähigkeit, hohe Thermospannung, gute mechanische Eigenschaften und leichte Verarbeitbarkeit auszeichnet.

Die Thermoelemente zur Messung von $(T_1 - T_0)$ und $(T_1 - T_2)$ wurden jeweils aus aufeinanderfolgenden Stücken der gleichen Drahtcharge hergestellt; der Durchmesser der verwendeten Drähte betrug $100 \mu\text{m}$. Die differentielle Thermospannung $d\psi/dT$ kann durch

$$\frac{d\psi}{dT} = b + 2 \cdot c \cdot T \quad (2.66)$$

beschrieben werden [99]; dabei sind b und c Konstanten und T die Temperatur in Grad Celsius. Bei der Eichung verschiedener Thermopaare aus der gleichen Drahtcharge erhält man [99]:

$$b = (38.66 \pm 0.07) \frac{\mu\text{V}}{^\circ\text{C}}, \quad (2.67)$$

$$c = (0.044 \pm 0.003) \frac{\mu\text{V}}{^\circ\text{C}^2}. \quad (2.68)$$

Die Messungen wurden in der Regel bei einer Manteltemperatur von 25 °C durchgeführt. Dann ergibt sich aus Gl.(2.66)⁺⁾

$$\frac{d\psi}{dT} = (40.86 \pm 0.14) \frac{\mu V}{^{\circ}C}, \quad (2.69)$$

wobei die Standardabweichung von $d\psi/dT$ aus den Standardabweichungen von b und c nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet wurde.

2.3.1.3. Einsatz zur Messung des rückgestreuten Bruchteils k_{RS} (Messung III und IV)

Der Einsatz zur Messung des rückgestreuten Bruchteils k_{RS} der eingestrahnten Energie ist bis auf die Absorberhalterung genauso konstruiert wie der Einsatz zur Messung von k_{KD} (Messung I).

Die beiden Systeme S_1 und S_2 haben wieder die gleichen Abmessungen (s. Abb.2.15 und 2.16); dadurch werden vor allem auch hinsichtlich der Wärmeabstrahlung und der Wärmekapazität von Absorber und Halterung möglichst gleiche Verhältnisse geschaffen. Die beiden Zylinder sind 17 mm hoch und haben wieder einen Innendurchmesser von 15 mm; die Wandstärke beträgt 0.5 mm. Eine weitere Vergrößerung der Zylinderhöhe vermehrt den Bruchteil der eingefangenen Streustrahlung nur noch wenig (s. Abb.2.17 und Abschn.7.5.1.).

⁺⁾ Die Thermokraft $d\psi/dT$ muß nicht genau bekannt sein, da immer nur Relativmessungen gemacht werden (s. Abschn.2.2.). Für die spätere Fehlerabschätzung (s. Kap.4) ist hauptsächlich die Standardabweichung von $d\psi/dT$ interessant.

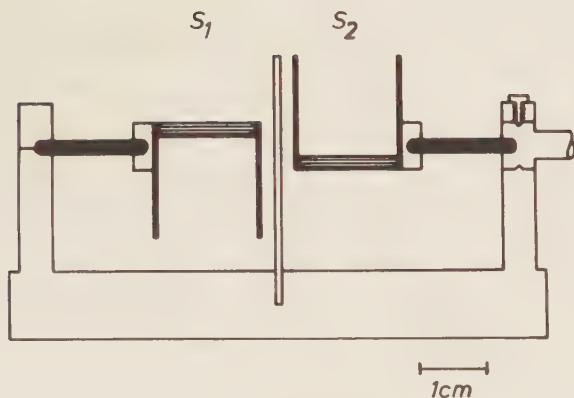


Abb.2.15: Schnittzeichnung des Einsatzes zur Messung des rückgestreuten Bruchteils $k_{RS,R}$ für den Referenzabsorber (Messung III); Zeichenerklärung s. Abb.2.13

Die Abbildung zeigt Anordnung B von Messung III (s. Abb.2.9). Bei Anordnung A ist das System S_2 um 180° gedreht. Für Messung IV, d.h. zur Bestimmung von $k_{RS,P}$, wird derselbe Einsatz verwendet; die Anordnung der Absorber ist für diesen Fall Abb.7.5 zu entnehmen.

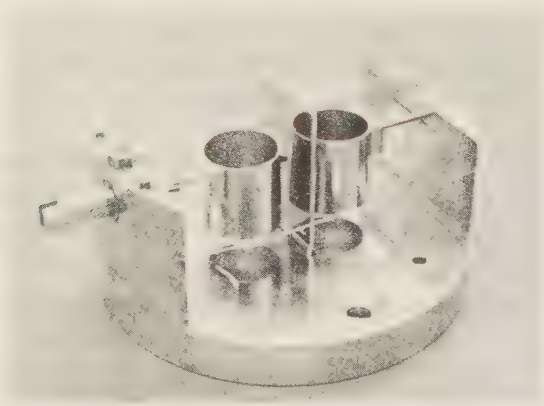


Abb.2.16: Einsatz zur Messung des rückgestreuten Bruchteils

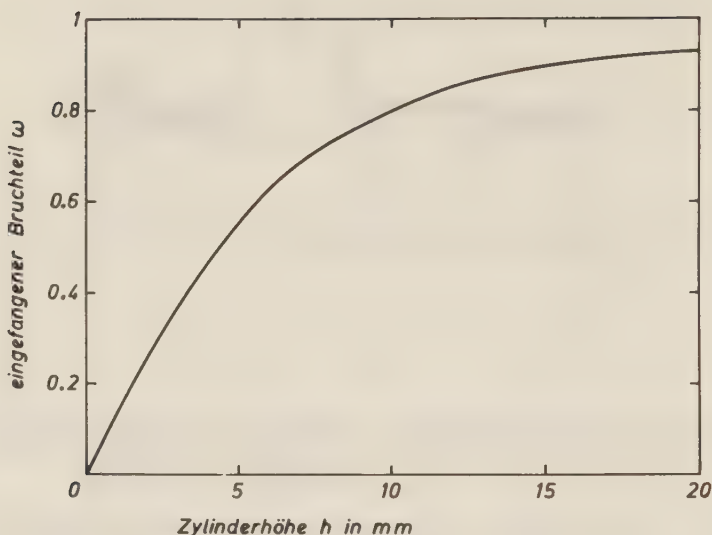


Abb.2.17: Abhängigkeit des "eingefangenen" Bruchteils der rückgestreuten Energie von der Zylinderhöhe h nach Gl.(2.52) für $r = 7.5$ mm

Das System S_2 ist wieder drehbar gelagert, so daß die Teilmessungen nach Anordnung A und B hintereinander - ohne das Kalorimetergefäß zu öffnen - durchgeführt werden können.

Zwischen den beiden Systemen S_1 und S_2 befindet sich eine Kupferplatte (s. Abb.2.15 und 2.16), die verhindert, daß bei Anordnung B ein Teil der von S_1 "rückgestreuten" Strahlung vom anderen Zylinder absorbiert wird.

2.3.1.4. Einsatz zur Messung des nicht absorbierten Bruchteils k_{NA}^I (Messung II)

Der Bruchteil k_{NA}^I der eingestrahelten Energie, der den Absorber seitlich oder in Vorwärtsrichtung verläßt (s. Abb.2.6), wurde mit einem Einsatz gemessen, bei dem die Wärmewiderstände aus meßtechnischen Gründen nicht waagrecht, sondern senkrecht angeordnet sind. In Abb.2.18 ist der Einsatz in einer Schnittzeichnung dargestellt; die Absorberanordnung entspricht dabei der Anordnung B von Messung II (s. Abschn.2.2.2.).

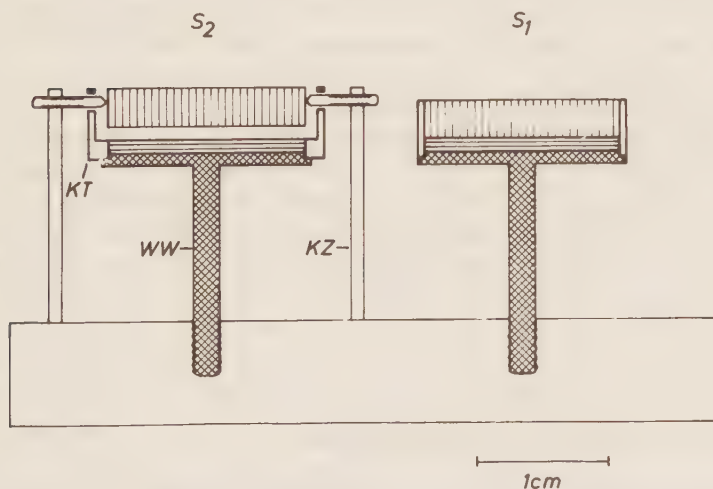


Abb.2.18: Schnittzeichnung des Einsatzes zur Messung des nicht absorbierten Bruchteils $k_{NA,P}^I$ (Messung II); Zeichen-erklärung s. Abb.2.13

Die Abbildung zeigt Anordnung B von Messung II (s. Abb.2.8).

Die Wärmewiderstände WW haben die gleichen Abmessungen wie bei den anderen beiden Einsätzen und sind in den Boden des

Einsatzes eingeschraubt. An ihrem oberen Ende sind sie als zylindrische Platten (Durchmesser: 16 mm) ausgebildet, die zur Anbringung der Thermoelemente und als Träger für die Kombination Probe/Metall dienen; die Probendicke beträgt 3 mm, die Metallscheibe ist 1 mm dick. Um die Wärmeabstrahlung herabzusetzen und die seitlich entweichende Streustrahlung einzufangen, ist die Probe wieder von einem vergoldeten Kupferzylinder (Wandstärke: 0.5 mm) umgeben.

Bei Anordnung A ist die Absorberanordnung in S_2 gleich der in S_1 . Bei Anordnung B wird die Probe in S_2 vom übrigen System thermisch isoliert; Das System S_1 bleibt unverändert. Die technischen Einzelheiten der Anordnung sind in Abb.2.18 zu erkennen. Die seitlich austretende Streustrahlung wird - wie bei Anordnung A - von einem Kupfertopf KT "eingefangen", dessen Oberkante mit der Probenoberfläche abschließt. Im Topfmantel befinden sich Aussparungen für drei Messingschrauben (Durchmesser: 1 mm), die in einen Kupferzylinder KZ geschraubt sind und die Probe - thermisch isoliert vom Kupfertopf KT - halten. Die Spaltbreite zwischen Probe und Topfmantel bzw. Metallscheibe beträgt 1 mm.

2.3.2. Blendensystem und Röntgenröhre

Als Strahlenquelle wurde eine Röntgenröhre AG/W61 der Firma Siemens benutzt. Die Röhre hat eine maximale elektrische Leistung von 2.8 kW und ist wassergekühlt. Die Anode besteht aus Wolfram, das Röhrenfenster aus Beryllium (Dicke: 1 mm). Die Anode befindet sich nicht in der Röhrenachse, sondern liegt fensternah; der Fokus hat eine Neigung von 71° gegen die Horizontale. Die Glühwendel ist rechteckig.

Als Hochspannungserzeuger dient ein Kristalloflex IV - Versorgungsggerät der Firma Siemens. Die Stabilität der Hochspannung und des Röhrenstromes liegt innerhalb von $\pm 0.03\%$. Die abgegebene Strahlungsleistung der Röhre ändert sich in

den ersten 30 Minuten um höchstens 3 % und ist dann auf ± 0.5 % konstant [93].

Eine mit der Röhrenhaube fest verbundene Halterung erleichtert die Justierung der Röhre und nimmt das Blendensystem auf (s. Abb.2.11). Das Blendensystem hat die Aufgabe, die beiden zur Messung benutzten Strahlenbündel möglichst gut auszublenden und zugleich den Einfluß der (durch Absorption der Röntgenstrahlung) im Blendenmaterial erzeugten Temperaturerhöhungen auf das Kalorimeter möglichst zu vermeiden; außerdem soll die ungerichtete Streustrahlung, die hauptsächlich im Röhreninnern durch "vagabundierende" Elektronen verursacht wird, möglichst gut abgeschirmt werden.

Das nach diesen Überlegungen gebaute Blendensystem besteht aus drei Teilen, die jeweils durch schlecht wärmeleitendes Material (Plexiglas) miteinander verbunden sind (s. Abb.2.11). Jedes Teil besteht aus einer quadratischen Messingplatte mit einer zylindrischen Bohrung für die eigentliche Blende; die Messingplatte steht in thermischen Kontakt mit der entsprechenden Platte des Messing-Styropor - "Sandwichs" (s. Abschn. 2.3.1.1.). Die einzelnen Blenden bestehen aus 1 mm dickem Hartblei (2 % Antimon); damit werden weniger als 0.1 % der Quanten mit der Grenzenergie (50 keV) der Röntgenstrahlung durchgelassen.

Die Form und Anordnung der Blenden wurde mit Hilfe geometrischer Betrachtungen und experimenteller Nachprüfung entwickelt; insbesondere haben die beiden eigentlichen Meßblenden eine leicht ovale Form, um auf dem Absorber einen möglichst kreisförmigen, konzentrischen Brennfleck zu erzielen⁺⁾ . Die Blenden sind außerdem jeweils mit einer 10 μ m dicken, mit Aluminium bedampften Hostaphan-Folie abgedeckt, um die Wärme-

⁺⁾ Eine kreisförmige Meßblende erzeugt - bedingt durch die Geometrie des Röhrenfokus - einen oval verformten Brennfleck auf dem Absorber; dies kann durch eine ovale Blende weitgehend ausgeglichen werden.

abstrahlung des "heißen" Röhrenfensters möglichst gut abzuschirmen.

Die Justierung der Meßanordnung wurde auf folgendem Wege vorgenommen: Das Kalorimeter - einschließlich Grundplatte und Dewargefäß - ist auf einem Kreutztisch montiert, der eine empfindliche Verschiebung der Anordnung in x - und y - Richtung ermöglicht (Skalenteilung: 0.2 mm). Mit einem in die Halterung des Blendensystems eingeschobenen Lot wurde zunächst eine grobe Justierung vorgenommen. Dann wurden in die Absorberhalterung des jeweiligen Einsatzes PVC-Scheiben eingesetzt, die sich bei Bestrahlung deutlich dunkel verfärben. Die Stellung des Kalorimeters wurde nun so lange geändert, bis die beiden bestrahlten Flächen konzentrisch auf dem jeweiligen Absorber lagen (Durchmesser der bestrahlten Fläche: ≈ 11 mm). Anschließend wurden auf dem Kalorimeterdeckel zwei Markierungen angebracht, auf denen die Kunststoffspitzen (s. Abb.2.11) des fest mit der Röhre verbundenen Blendensystems aufsitzen. Bei den darauffolgenden Messungen mußten dann nur Spitzen und Markierungen zur Deckung gebracht werden. Die Justierung wurde regelmäßig mit Hilfe der Schwärzung von PVC-Scheiben überprüft.

Um die Bestrahlungszeiten möglichst klein zu halten, wurde die Röntgenröhre in der Regel bei maximal zulässigem Röhrenstrom $I_{\max}$ betrieben. Wie Abb.2.19 zeigt, nimmt die maximale Strahlungsleistung mit steigender Erzeugungsspannung U_E zu; andererseits nimmt der Bruchteil der in der Probe absorbierten Energie ($1 - k_{NA,P}$) mit wachsender Spannung U_E ab. Als Kompromiß erwies sich die Röntgenstrahlung mit der Erzeugungsspannung $U_E = 30$ kV ($I_{\max} = 80$ mA). Zur Überprüfung der Meßmethodik wurde auch ein Teil der Versuche mit $U_E = 50$ kV ($I_{\max} = 56$ mA) durchgeführt. Die Bestrahlungszeit betrug in der Regel 3 Minuten.

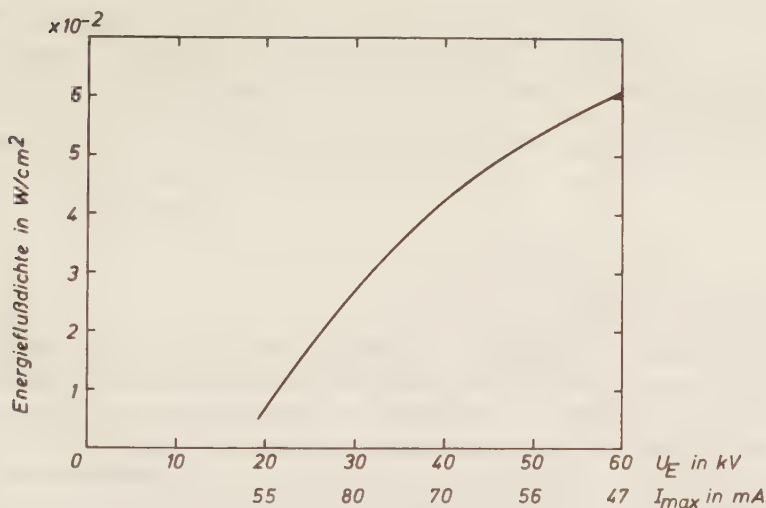


Abb. 2.19: Energieflußdichte der mit der Röhre AG/W61 bei maximalem Röhrenstrom I_{max} erzeugten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Erzeugungsspannung U_E . Auf der Abszisse sind außerdem die den einzelnen Spannungswerten U_E zugeordneten Werte von I_{max} aufgetragen. Die Messung der Energieflußdichte erfolgte mit dem von PAULY 83,84 und SCHMIDT 98,99 entwickelten Standardkalorimeter. Der Abstand Röhrenfokus - Meßblende betrug 3.5 cm.

2.3.3. Vakuum

Die Evakuierung des Kalorimetergefäßes wurde mit einem LEYBOLD-Pumpstand DO 30L/D1 - bestehend aus Vorpumpe und Öl-Diffusionspumpe - vorgenommen. Die Druckkontrolle erfolgte mit einem Thermotron und einem Penning-Vakuummeter;

der erreichte Enddruck lag bei $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-5} Torr). Die Verbindung des Kalorimetergefäßes mit dem Pumpstand erfolgte - um die Wärmeleitung möglichst herabzusetzen - über ein Kunststoffrohr, welches in das Kalorimetergefäß eingeschraubt wurde.

2.3.4. Elektrische Meßgeräte

Die erzeugten Thermospannungen wurden über je ein etwa zwei Meter langes abgeschirmtes Kabel auf den Eingang eines Gleichspannungsverstärkers übertragen. Die Verstärkung der Temperaturdifferenz ($T_1 - T_0$) erfolgte mit einem KEITHLEY-Verstärker, Modell 140; der Verstärkungsfaktor betrug 10^5 (maximale Verstärkung) bei einer Genauigkeit von 0.01 %, bezogen auf den Vollausschlag. Da die auftretenden Temperaturdifferenzen ($T_1 - T_0$) kleiner als 0.2 K waren, lagen die auftretenden Thermospannungen in der Größenordnung von 10 μ V; das Verstärkerausgangssignal ist dann kleiner als 1 V. Dieses Signal wurde auf einen Kompensationsschreiber vom Typ Linecomp der Firma Hartmann & Braun (Vollausschlag: 1 V) gegeben und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mm/min aufgezeichnet. Die Genauigkeit des Schreibers beträgt 0.25 %, bezogen auf den Meßbereichsumfang.

Die Temperaturdifferenzen ($T_1 - T_2$) waren um etwa eine Größenordnung kleiner als ($T_1 - T_0$). Bei gleicher Größe des Ausgangssignals mußte dann der Verstärkungsfaktor 10^6 betragen. Für die Messung von ($T_1 - T_2$) wurde deshalb ein KEITHLEY-Nanovoltmeter, Modell 148, benutzt, das eine größere Empfindlichkeit besitzt; die Genauigkeit beträgt allerdings nur 1 %, bezogen auf den Vollausschlag. Zur Aufzeichnung wurde ein Kompensationsschreiber vom Typ Servogor der Firma Metrawatt (Vollausschlag: 1 V) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mm/min benutzt; die Genauigkeit beträgt 0.5 %, bezogen auf den Meßbereichsumfang.

Die Unregelmäßigkeiten in der Vorschubgeschwindigkeit der beiden Schreiber und in der Breite des Schreiberpapiers konnten gegenüber dem Fehler bei der graphischen Auswertung vernachlässigt werden; diese erfolgte mit einem Kompensations-Polarplanimeter der Firma Ott, Kempten. Die Genauigkeit der graphischen Auswertung lag für $\int (T_1 - T_0) dt$ bei 1 % und für $\int (T_1 - T_2) dt$ bei 2%.

2.4. Verwendete Absorbermaterialien

2.4.1. Metalle

Als Referenzabsorber kommen Metalle mit mittlerer und hoher Ordnungszahl ($Z > 25$) in Frage, bei denen der kalorische Defekt aufgrund theoretischer Überlegungen (s. Abschn.2.1.1.) vernachlässigt werden kann und praktisch totale Absorption der verwendeten Röntgenstrahlung innerhalb einer Schichtdicke von einigen Millimetern erreicht wird.

In Tab.2,2 sind einige handelsübliche Metalle aufgeführt, die auf ihre Eignung als Referenzabsorber geprüft wurden. Neben dem Reinheitsgrad ist außerdem die Schichtdicke

$$d = - \frac{1}{\mu} \cdot \ln I/I_0 \quad (2.70)$$

angegeben, nach der eine Röntgenstrahlung mit der Energieflußdichte I_0 , die nur aus Quanten mit der Grenzenergie $E_\gamma = e \cdot U_E = 30 \text{ keV}$ bzw. 50 keV besteht, auf eine bestimmte Energieflußdichte I geschwächt wird; dabei ist μ der lineare Schwächungskoeffizient des Materials für die betreffende Quantenenergie.

Tab.2.2: Reinheitsgrad und Absorptionseigenschaften einiger Metalle, die auf ihre Eignung als Referenzabsorber geprüft wurden

Metall	Ordnungszahl	Reinheitsgrad [%]	d [mm] für $I/I_0=10^{-4}$	
			$E_\gamma=30\text{keV}$	$E_\gamma=50\text{keV}$
Kupfer	29	99	0.95	3.98
Silber	47	100.0	0.24	0.94
Gold	79	99.99	0.18	0.70
Blei	82	99	0.27	1.02

Wie aus Tab.2.2 ersichtlich, genügt also schon für Kupfer eine Schichtdicke von etwa 4 mm, um praktisch vollständige Absorption zu erreichen. Eine genauere Rechnung unter Verwendung der Spektren aus Abschn.7.3. ergibt für eine 2 mm dicke Kupferplatte, die bei der Messung von $k_{RS,R}$ verwendet wurde (s. Abschn.7.5.1.1.):

$$I/I_0 = 2.5 \cdot 10^{-9} \quad \text{für } U_E = 30 \text{ kV} , \quad (2.71)$$

$$I/I_0 = 1.7 \cdot 10^{-5} \quad \text{für } U_E = 50 \text{ kV} . \quad (2.72)$$

2.4.2. Reaktorgraphit

Reaktorgraphit wird häufig als Absorbermaterial bei der kalorimetrischen Messung der Energiedosis verwendet [9,14,72,85]; dabei wird stets vorausgesetzt, daß für Graphit k_{KD} gleich Null ist. Diese Annahme sollte durch Messung nachgeprüft werden.

Der von uns verwendete Reaktorgraphit ist polykristallin; die

Dichte beträgt 1.65 g/cm^3 . Da hexagonaler Graphit - die energetisch günstigste Kristallstruktur - eine Dichte von 2.24 g/cm^3 besitzt, kann aus dem Dichteunterschied auf einen hohen Grad an Porösität des verwendeten Materials geschlossen werden.

2.4.3. Kunststoffe

In Tab.2.3 sind einige Kunststoffe zusammengestellt, an denen der kalorische Defekt gemessen wurde. Eine Begründung für die Auswahl wird in Abschn.3.3. gegeben.

Die Dichte der verschiedenen Absorbermaterialien wurde aus Masse und Volumen der zylindrischen Proben berechnet. Die Masse wurde durch Wägung und das Volumen aus den Abmessungen (Durchmesser: $(15.00 \pm 0.01) \text{ mm}$; Höhe: $(3.00 \pm 0.01) \text{ mm}$) der Absorber bestimmt.

2.4.4. Shonka - Plastik

Shonka - Plastik ist ein gewebeäquivalentes Material, das - ebenso wie Graphit - häufig für Energiedosis-Kalorimeter verwendet wird [39,43,60,95]. Das von uns verwendete "tissue-equivalent-muscle" - Material (hergestellt von F. Shonka, St. Prokopius College, Lisle, Illinois, USA) besteht aus einer homogenen Mischung von 13.5 % Kohlenstoff, 52.1 % Polyäthylen, 28.22 % Nylon (Polyamid), 2.2 % SiO_2 und 4.0 % CaF_2 [100]; die Dichte beträgt 1.07 g/cm^3 .

Tab.2.3: Zusammenstellung der Kunststoffe, an denen der kalorische Defekt gemessen wurde

Kunststoff	Abkürzung	Strukturformel	$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	Handelsbez.	Hersteller
Polyäthylen	PE	$\text{---CH}_2\text{---}$	0.904	Lupolen 1810 H	BASF
Polystyrol	PS	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ C_6H_5	1.02	454 H natur	BASF
Polyamid	PA	$\text{---CO---NH---(CH}_2\text{)}_5\text{---}$	1.12	Ultramid B 3	BASF
Polymethyl- methacrylat	PMMA	$\text{---CH}_2\text{---C---}$ CH_3 COOCH_3	1.18	Plexiglas M 33	Röhm & Haas
Polyvinyl- chlorid	PVC	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ Cl	1.38	Vinoflex P 313	BASF

3. Der kalorische Defekt: Meßergebnisse

Zur Erprobung des in Kap.2 beschriebenen Zwillingskalorimeters wurde der kalorische Defekt k_{KD} an einigen ausgewählten Kunststoffen und anderen Absorbermaterialien gemessen, die vor allem bei der Messung der Energiedosis mit kalorimetrischen Methoden verwendet werden (s. Abschn.2.4).

Für die Bestimmung von k_{KD} nach Gl.(2.65) müssen die Größen M_{KD} , $M_{NA,P}$, $M_{RS,R}$ und $M_{RS,P}$ bekannt sein, die mit den verschiedenen Einsätzen des Zwillingskalorimeters gemessen werden können (Messung I - IV); außerdem können aus diesen Größen die einzelnen Korrekturfaktoren $k_{NA,P}$, $k_{RS,R}$ und $k_{RS,P}$ berechnet werden (s. Tab.2.1)^{+) .}

Die in den folgenden Abschnitten angegebenen Werte sind - falls nicht ausdrücklich anders erwähnt - jeweils Mittelwerte aus mindestens fünf Messungen; zusätzlich ist stets der Fehler der Einzelmessung angegeben. Alle Messungen erfolgten bei einem Druck von $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-5} Torr). Die bei der Bestimmung von $M_{NA,P}$, $M_{RS,P}$ und M_{KD} verwendeten zylindrischen Proben hatten einen Durchmesser von (15.00 ± 0.01) mm und eine Höhe von (3.00 ± 0.01) mm; um die Wärmeabstrahlung klein zu halten (s. Abschn.7.2) wurde die Deckfläche jeweils mit einer $0.75 \mu\text{m}$ dicken Aluminiumfolie⁺⁺⁾ belegt. Der Einfluß dieser Aluminiumfolie auf die Genauigkeit der Bestimmung von k_{KD} wird in Kap.4 diskutiert.

Bei der Messung von M_{KD} (Messung I) mit dem in Abschn.2.3.1.2. beschriebenen Einsatz wurde als Referenzabsorber eine 4 mm

^{+) .} Die bei der Bestimmung von $k_{NA,P}$, $k_{RS,R}$ und $k_{RS,P}$ erhaltenen Ergebnisse werden - soweit dies für die Begründung der Meßmethodik notwendig ist - in Abschn.7.4. und 7.5. dargestellt.

⁺⁺⁾ Hersteller: Goodfellows Metals Ltd., Claygate - Esher, Surrey, England; Reinheitsgrad 99.0 %.

dicke mit Aluminiumfolie bedeckte Bleischeibe verwendet (s. Abschn.7.5.1.1.). Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt in Abschn. 3.2. - 3.4. nach

$$k_{KD} = \frac{1 - M_{NA,P}}{\frac{1 + (M_{RS,R} - 1)/\omega_R}{M_{KD}} - \frac{1}{\omega_P} (M_{RS,P} - 1) - M_{NA,P}} \quad (2.65)$$

mit $\omega_R = 0.895$ (s. Gl.(7.69)) und $\omega_P = 0.800$ (s. Gl.(7.72)). Der Fehler $s(k_{KD})$ von k_{KD} wurde dabei nach Gl.(4.4) bzw. (4.10) berechnet.

3.1. Überprüfung der Meßmethodik

Zur Überprüfung der für die Messung von k_{KD} gewählten Methodik wurde der kalorische Defekt von Silber gemessen; dabei sollte sich (s. Abschn.2.1.1.) $k_{KD} = 0$ ergeben. Aus

$$k_{KD} = 1 - \frac{M_{KD}(1 - k_{RS,R}) - k'_{NA,P}}{1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P}} \quad (2.44)$$

erhält man mit $k'_{NA,P} = 0$ (die Silberscheibe war 3 mm dick):

$$k_{KD} = 1 - \frac{M_{KD}(1 - k_{RS,R})}{1 - k_{RS,P}} \quad (3.1)$$

Mit den entsprechenden Werten für k_{RS} aus Abschn.7.5.1. ergab die Auswertung der Messungen

$$\text{für } U_E = 30 \text{ kV} \quad k_{KD} = 0.0000 \pm 0.0024 \quad \text{und} \quad (3.2)$$

$$\text{für } U_E = 50 \text{ kV} \quad k_{KD} = -0.0012 \pm 0.0026 ; \quad (3.3)$$

der Fehler $s(k_{KD})$ wurde dabei aus Gl.(3.1) nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. In Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen erhält man also tatsächlich $k_{KD} = 0$.

3.2. Graphit

Die an dem in Abschn.2.4.2. beschriebenen Reaktorgraphit durchgeführte Messung ergab

$$k_{KD} = 0.0038 \pm 0.0061 ; \quad (3.4)$$

dabei betrug der Druck im Kalorimetergefäß während der Messung $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-5} Torr). Die Abweichungen des gemessenen Wertes von $k_{KD} = 0$ liegen innerhalb der Meßgenauigkeit.

Verschiedentlich [45,56] ist die Vermutung geäußert worden, daß der im Graphit adsorbierte Luftsauerstoff exotherme strahlenchemische Reaktionen mit Kohlenstoff eingehen könnte und deshalb ein beträchtlicher negativer kalorischer Defekt zu erwarten wäre. Um diese Vermutung nachzuprüfen, wurde eine Messung von k_{KD} bei Atmosphärendruck ($p \approx 10^5$ Pa) durchgeführt⁺). Die Auswertung der Messungen ergab

$$k_{KD} = - 0.0005 \pm 0.0059 ; \quad (3.5)$$

die Abweichungen von $k_{KD} = 0$ liegen also ebenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit.

⁺) In Abschn.7.2. wird gezeigt, daß mit dem in Abschn.2.3. beschriebenen Kalorimeter auch Messungen bei Atmosphärendruck durchgeführt werden können.

3.3. Kunststoffe

Die Messungen wurden an den in Tab.2.3 aufgeführten Kunststoffen vorgenommen. Zur Auswahl der einzelnen Kunststoffe ist folgendes zu sagen:

Polyäthylen (PE) und Polyamid (PA) sind Hauptbestandteile von Shonka-Plastik (s. Abschn.2.4.4.); damit taucht die Frage auf, ob der kalorische Defekt von Shonka-Plastik durch den kalorischen Defekt seiner Bestandteile erklärt werden kann.

Polystyrol (PS) gehört zu den strahlenbeständigsten Polymeren [91]. Diese Tatsache wird auf die Schutzwirkung des substituierten Benzolrings zurückgeführt (s. Abschn.5.2.2.). Aufgrund dieser Beständigkeit gegen ionisierende Strahlung sollte auch k_{KD} klein sein.

Polymethylmethacrylat (PMMA) ist ein für manche Untersuchungen ausreichend gewebeäquivalenter Kunststoff⁺) und wird deshalb auch als Absorber in Kalorimetern zur Messung der Energiedosis verwendet [98].

Polyvinylchlorid (PVC) zeigt aufgrund seines hohen Chlorgehalts - verglichen mit den anderen Kunststoffen (s. Tab.7.3) - eine verhältnismäßig hohe Röntgenstrahlenabsorption und eignet sich deshalb gut zur nochmaligen Überprüfung der Meßmethodik. Da k_{KD} nicht sehr von der Strahlenqualität abhängt (s. unten), sollte bei den beiden Erzeugungsspannungen von 30 kV und 50 kV innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe Wert für k_{KD} zu erwarten sein.

FLEMING und GLASS [38] haben bei Messungen mit monoenergetischen Protonen bei Shonka-Plastik eine Dosisabhängigkeit

⁺) In dem Energiebereich, in dem der Photoeffekt bei der Absorption von Röntgenstrahlen vorherrschend ist ($U_E \leq 150$ kV), beträgt die effektive Ordnungszahl von weichem Gewebe 7.4 und die von PMMA 6.7.

des kalorischen Defekts gefunden; deshalb wurde bei allen Messungen von k_{KD} auf eine eventuelle Abhängigkeit von der akkumulierten Dosis geachtet.

Die bei einer Messung verabreichte mittlere Energiedosis $\bar{D}$ wurde aus der im durchstrahlten Volumen V absorbierten Energie E_A und der Masse m dieses Volumens berechnet:

$$\bar{D} = \frac{E_A}{m} = \frac{E_A}{\rho \cdot V} \quad (3.6)$$

dabei ist ρ die Dichte des betreffenden Materials.

Die absorbierte Energie E_A wurde aus der durch die Meßblende eingestrahlten Energie E , die mit dem von PAULY [83,84] und SCHMIDT [98,99] entwickelten Standardkalorimeter gemessen wurde, und den in Tab.7.3 aufgeführten Quotienten E_A/E berechnet. Aus Gl.(3.6) wird dann

$$\bar{D} = \frac{E \cdot (1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P})}{\rho \cdot V} \quad ; \quad (3.7)$$

das durchstrahlte Volumen V wurde aus der Größe der bestrahlten Fläche auf dem Absorber (s. Abschn.2.3.2.) und der Dicke der Probe abgeschätzt; die Werte für ρ wurden Tab.2.3 entnommen.

In Tab.3.1 sind für $U_E = 30$ kV die einzelnen Werte für k_{KD} , der zugehörige Fehler $s(k_{KD})$ und die bei einer Messung verabreichte mittlere Energiedosis $\bar{D}$ angegeben.

Tab.3.1: Kalorischer Defekt k_{KD} für verschiedene Kunststoffe und mittlere Energiedosis $\bar{D}$ pro Messung ($U_E = 30$ kV)

Kunststoff	k_{KD}	$\bar{D} \text{ [J/g]} ^{+)$
Polyäthylen	0.0380 ± 0.0096	0.45
Polystyrol	0.0067 ± 0.0094	0.44
Polyamid	0.0695 ± 0.0094	0.48
Polymethylmethacrylat	0.0231 ± 0.0078	0.51
Polyvinylchlorid	0.0201 ± 0.0068	0.78

Wie aus Tab.3.1 ersichtlich, beträgt der kalorische Defekt bei den untersuchten Kunststoffen einige Prozent der absorbierten Energie. Die Werte für PE und PS stimmen gut mit Messungen [56] überein, die mit monoenergetischen Protonen (1.7 MeV) durchgeführt wurden; man erhielt $k_{KD} = 0.037$ für PE und $k_{KD} = 0.001$ für PS. Daraus kann geschlossen werden, daß in dem von 1.7 MeV - Protonen (LET: 20 - 100 keV/ μ m) und niederenergetischen Röntgenstrahlen (LET: 1 - 30 keV/ μ m) überstrichenen LET - Bereich der kalorische Defekt nicht LET - abhängig ist.

Eine Abhängigkeit von der akkumulierten Dosis konnte nur bei PMMA festgestellt werden. Das Ergebnis der Messungen ist in Abb.3.1 dargestellt.

Der kalorische Defekt ist zunächst negativ und erreicht bei einer Dosis von etwa 2 J/g einen Sättigungswert. Der in Tab.3.1 angegebene Wert für PMMA wurde aus den letzten sieben Werten in Abb.3.1 berechnet.

+) 1 J/g = 1 Joule/Gramm = 10^5 rad

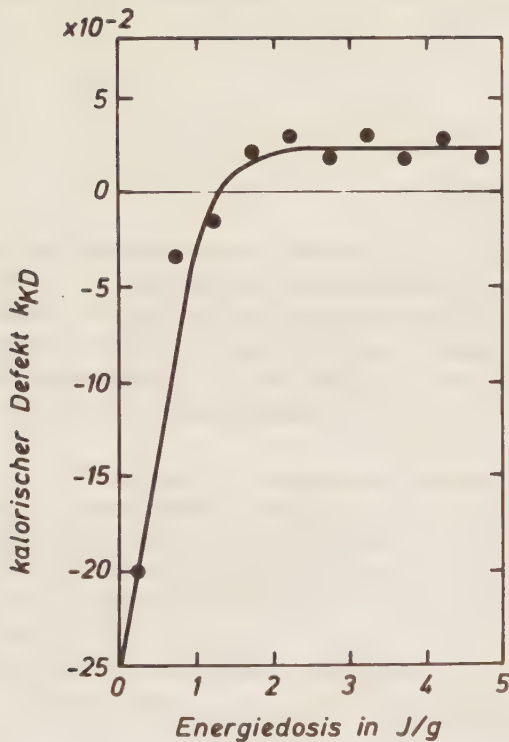


Abb. 3.1: Abhängigkeit des kalorischen Defekts k_{KD} in PMMA von der akkumulierten Energiedosis ($U_E = 30$ kV)

Die Messungen an PVC bei $U_E = 50$ kV ergaben

$$k_{KD} = 0.0248 \pm 0.0075 ; \quad (3.8)$$

die Abweichungen von dem in Tab. 3.1 für $U_E = 30$ kV angegebenen Wert liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Man erhält also trotz verschiedener Streu- und Absorptionsverhältnisse (s. Abschn. 7.4. und 7.5.) annähernd den gleichen Wert für k_{KD} ;

dies kann als weitere Bestätigung der Meßmethodik angesehen werden.

3.4. Shonka - Plastik

Wie schon in Abschn.3.3. erwähnt, haben FLEMING und GLASS bei Messungen mit monoenergetischen Protonen (1.7 MeV) in Shonka-Plastik eine Abhängigkeit des kalorischen Defekts von der akkumulierten Dosis gefunden: k_{KD} hatte einen Anfangswert von 0.0417, nahm dann stetig ab und erreichte bei 800 J/g (80 Mrad) einen Sättigungswert von 0.0367.

Zur Überprüfung dieser Abhängigkeit im Energiebereich weicher Röntgenstrahlen wurde der kalorische Defekt von Shonka-Plastik bei $U_E = 30$ kV über einen weiten Dosisbereich bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb.3.2 dargestellt. Jeder Punkt stellt den Mittelwert aus vier oder fünf aufeinanderfolgenden Messungen dar⁺⁾ ; dazu ist jeweils der nach Gl.(4.10) berechnete Fehler der Einzelmessung eingezeichnet. Die mittlere Energiedosis pro Messung betrug 0.60 J/g (60 krad).

Die in Abb.3.2 dargestellten Werte wurden einem Korrelationstest [76] unterzogen; dabei zeigte sich keine signifikante Abhängigkeit von der akkumulierten Dosis. Aus diesem Grunde wurden die 38 Einzelmessungen zusammengefaßt und daraus der Mittelwert und der Fehler $s(k_{KD})$ berechnet. Die Rechnung ergab

$$k_{KD} = 0.0408 \pm 0.055 \quad \text{für } U_E = 30 \text{ kV.} \quad (3.9)$$

⁺⁾ Um die in Abb.3.2 angegebenen Werte der akkumulierten Dosis zu erreichen, wurde der Absorber nach einer Gruppe von Messungen jeweils eine bestimmte Zeit bestrahlt und die Dosis nach Gl.(3.7) berechnet.

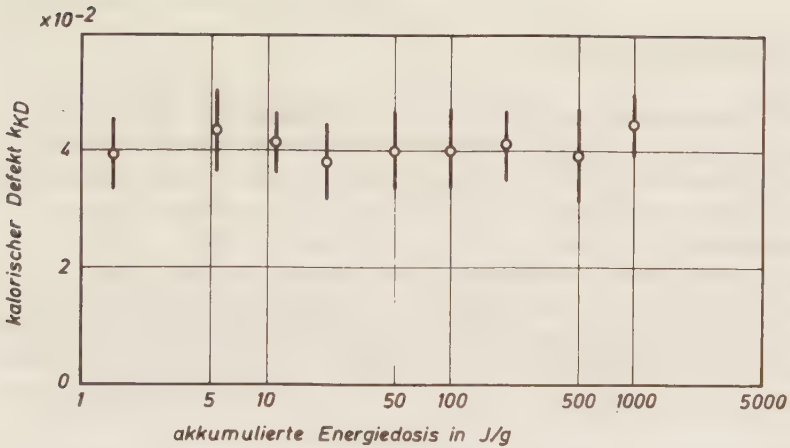


Abb.3.2: Abhängigkeit des kalorischen Defekts k_{KD} von Shonka-Plastik von der akkumulierten Energiedosis ($U_E = 30$ kV)

Außerdem wurde eine Messung bei $U_E = 50$ kV durchgeführt. Die Auswertung ergab

$$k_{KD} = 0.0358 \pm 0.0051 ; \quad (3.10)$$

der Unterschied zwischen den beiden Werten liegt also innerhalb der Fehlergrenzen. Ein Vergleich mit den Werten von FLEMING und GLASS [38] zeigt wieder (s. Abschn.3.3), daß k_{KD} kaum LET - abhängig ist.

4. Fehlerbetrachtung

Die Standardabweichungen s der interessierenden Größen k_{KD} , $k'_{NA,P}$, $k_{RS,R}$ und $k_{RS,P}$ können aus den Standardabweichungen der Meßgrößen M_{KD} , $M_{NA,P}$, $M_{RS,R}$ und $M_{RS,P}$ mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes - angewandt auf die Bestimmungsgleichungen in Abschn. 2.2.4. - berechnet werden ⁺⁾ . Die dabei erhaltenen Gleichungen sind jedoch lang und unübersichtlich. Eine kürzere und für die Berechnung des Fehlers zweckmäßigere Form erhält man, wenn die Standardabweichung durch eine Kombination von gemessenen (M_{KD} , $M_{NA,P}$, ...) und abgeleiteten (k_{KD} , $k_{NA,P}$, ...) Größen ausgedrückt wird.

Aus den Gleichungen (2.51), (2.59), (2.64) und (2.65) erhält man dann mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes:

$$s(k'_{NA,P}) = k'_{NA,P} \cdot \left\{ \left[\frac{s(M_{NA,P})}{M_{NA,P}} \right]^2 + \left[\frac{s(M_{KD})}{M_{KD}} \right]^2 + \left[\frac{s(k_{RS,R})}{(1-k_{RS,R})} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.1)$$

$$s(k_{RS,R}) = \frac{\omega_R}{(\omega_R + M_{RS,R} - 1)^2} \cdot s(M_{RS,R}) \quad (4.2)$$

$$s(k_{RS,P}) = k_{RS,P} \cdot \left\{ \left[\frac{s(M_{RS,P})}{(M_{RS,P} - 1)} \right]^2 + \left[\frac{s(M_{KD})}{M_{KD}} \right]^2 + \left[\frac{s(k_{RS,R})}{(1-k_{RS,R})} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.3)$$

$$s(k_{KD}) = \frac{(1-k_{KD})}{(1-M_{NA,P})} \cdot \left\{ k_{KD}^2 \cdot s^2(M_{NA,P}) + \left[\frac{1-k_{KD}}{M_{KD}^2} \cdot \left(1 + \frac{1}{\omega_R} (M_{RS,R} - 1) \right) \right]^2 \cdot \right. \\ \left. \cdot s^2(M_{KD}) + \left[\frac{(1-k_{KD})}{\omega_R \cdot M_{KD}} \right]^2 \cdot s^2(M_{RS,R}) + \left[\frac{(1-k_{KD})}{\omega_P} \right]^2 \cdot s^2(M_{RS,P}) \right\}^{1/2} \quad (4.4)$$

dabei ist $s(X)$ jeweils die Standardabweichung der Größe X .

⁺⁾ Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird die Fehlerbetrachtung hier zugleich für die Korrekturgrößen $k'_{NA,P}$, $k_{RS,R}$ und $k_{RS,P}$ durchgeführt; die entsprechenden Meßergebnisse werden in Abschn. 7.4. und 7.5. dargestellt.

Bei fast allen Messungen waren

$$\{ M_{KD}, M_{RS,R}, M_{RS,P} \} \approx 1 \quad \text{und} \quad (4.5)$$

$$\{ k_{KD}, k_{RS,R}, k_{RS,P} \} \ll 1. \quad (4.6)$$

In diesem Fall lassen sich die Gleichungen (4.1) - (4.4) durch einfachere Näherungsformeln ersetzen, nach denen die Standardabweichung s mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden kann:

$$s(k'_{NA,P}) \approx k'_{NA,P} \cdot \left\{ \left[\frac{s(M_{NA,P})}{M_{NA,P}} \right]^2 + s^2(M_{KD}) + s^2(k_{RS,R}) \right\}^{1/2} \quad (4.7)$$

$$s(k_{RS,R}) \approx \frac{1}{\omega_R} \cdot s(M_{RS,R}) \quad (4.8)$$

$$s(k_{RS,P}) \approx \frac{1}{\omega_P} \cdot s(M_{RS,P}) \quad (4.9)$$

$$s(k_{KD}) \approx \frac{(1-k_{KD})}{(1-M_{NA,P})} \cdot \left\{ s^2(M_{KD}) + \left[\frac{s(M_{RS,R})}{\omega_R} \right]^2 + \left[\frac{s(M_{RS,P})}{\omega_P} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.10)$$

Bei der Durchführung der Messungen zeigte sich außerdem, daß die Standardabweichungen s der Meßgrößen $M_{NA,P}$, $M_{RS,R}$, $M_{RS,P}$ und M_{KD} alle innerhalb der gleichen Größenordnung lagen. Aufgrund dieser Tatsache kann man dann einige allgemeine Aussagen über den Beitrag der Einzelfehler zum Gesamtfehler machen:

Bei $s(k'_{NA,P})$ überwiegt der Beitrag von $s(M_{NA,P})$, da $M_{NA,P}$ fast immer bei 0.6 liegt (s. Tab.7.2). Die Standardabweichungen $s(k_{RS,R})$ und $s(k_{RS,P})$ sind praktisch durch die Fehler der zugeordneten Meßgrößen und durch den Geometriefaktor bestimmt. Zum Fehler des kalorischen Defekts $s(k_{KD})$ tragen $s(M_{KD})$, $s(M_{RS,R})$ und $s(M_{RS,P})$ etwa zu gleichen Teilen bei; $s(M_{NA})$ liefert dagegen nur einen kleinen Beitrag (s. Gl.(4.4)),

der in der Regel vernachlässigt werden kann.

Es soll nun versucht werden, mit Hilfe der für die einzelnen Komponenten der Meßanordnung angegebenen Ungenauigkeit eine Abschätzung der Größenordnung des bei der Bestimmung von k_{KD} zu erwartenden Gesamtfehlers vorzunehmen:

Die Temperaturdifferenzen $(T_1 - T_0)$ und $(T_1 - T_2)$ werden mit einem Thermoelement gemessen, anschließend verstärkt und mit einem Potentiometerschreiber aufgezeichnet; die Integrale $\int (T_1 - T_2) dt$ und $\int (T_1 - T_0) dt$ werden dann graphisch ausgewertet. Unter Verwendung der Angaben in Abschn. 2.3. sind die einzelnen Fehler bei der graphischen Bestimmung der beiden Integrale in Tab. 4.1 zusammengestellt.

Tab. 4.1: Ungenauigkeit der einzelnen Komponenten der Meßanordnung bei der graphischen Bestimmung der beiden Integrale $\int (T_1 - T_0) dt$ und $\int (T_1 - T_2) dt$ (alle Angaben in %)

	$\int (T_1 - T_0) dt$	$\int (T_1 - T_2) dt$
Thermoelement	0.3	0.3
Gleichspannungsverstärker	0.01	1
Potentiometerschreiber	0.25	0.5
graphische Auswertung	≈ 1	≈ 2

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich dann für $\int (T_1 - T_0) dt$ eine Gesamtunsicherheit von 1.1 % und für $\int (T_1 - T_2) dt$ eine solche von 2.3 %. Wendet man nun das Fehlerfortpflanzungsgesetz weiter an, z.B. auf Gl. (2.39) und (2.42), so erhält man schließlich für M_{Index} einen Gesamtfehler von 3.7 %. Mit Hilfe der Gleichungen (4.7) - (4.10) kann man dann die relative Gesamtunsicherheit von $k'_{NA,P}$, $k_{RS,R}$, $k_{RS,P}$ und k_{KD} berechnen.

In Tab. 4.2 sind am Beispiel der Messung des kalorischen Defekts von Shonka-Plastik (bei $U_E = 30$ kV) die abgeschätzten und die experimentellen relativen Fehler einander gegenüber gestellt:

Tab. 4.2: Experimentelle und abgeschätzte relative Fehler (in %) bei der Messung des kalorischen Defekts von Shonka-Plastik ($U_E = 30$ kV)

	Experiment	Abschätzung
$S(k'_{NA,P}) / k'_{NA,P}$	1.4	5.2
$S(k_{RS,R}) / k_{RS,R}$	4.7	4.2
$S(k_{RS,P}) / k_{RS,P}$	9.4	4.6
$S(k_{KD}) / k_{KD}$	13.5	14.5

Aus Tab. 4.2 ergibt sich, daß abgeschätzter und experimenteller Fehler innerhalb der gleichen Größenordnung liegen; eine bessere Übereinstimmung kann angesichts der Pauschalität der Abschätzung nicht erwartet werden.

Abschließend sollen noch zwei systematische Fehler bei der Bestimmung von k_{KD} diskutiert werden:

Bei der in Abschn. 2.2 dargestellten Theorie der Meßmethodik wird die mit einer $0.75 \mu\text{m}$ dicken Aluminiumfolie bedeckte Probe so behandelt, als ob sie nur aus dem betreffenden Material (z.B. Polyäthylen) bestehen würde. Um den Einfluß der Folie zu berücksichtigen, muß

$$E_{TH} = (1 - k_{KD}) \cdot E_A = (1 - k_{KD}) (1 - k_{NA,P}) \cdot E \quad \text{durch} \quad (2.3)$$

$$E_{TH} = k_F \cdot E + (1 - k_F) (1 - k'_{KD}) (1 - k_{NA,P}) \cdot E \quad (4.11)$$

ersetzt werden; dabei ist k_F der in der Folie absorbierte Bruchteil der eingestrahelten Energie E , der vollständig in thermische Energie umgewandelt wird, und k'_{KD} der "wahre" kalorische Defekt. Aus Gl.(2.3) und (4.11) ergibt sich:

$$k'_{KD} = \frac{k_{KD}}{[1 - k_F / (1 - k_{NA,P})]} \quad (4.12)$$

Da $k_F / (1 - k_{NA,P}) \ll 1$ ist, gilt annähernd

$$k'_{KD} = [1 + k_F / (1 - k_{NA,P})] \cdot k_{KD} \quad (4.13)$$

der wahre kalorische Defekt ist also etwas größer als k_{KD} . Eine Abschätzung unter Verwendung der Röntgenspektren aus Abschn.7.3 liefert

$$\text{für } U_E = 30 \text{ kV} \quad k_F \leq 0.0041 \quad \text{und} \quad (4.14)$$

$$\text{für } U_E = 50 \text{ kV} \quad k_F \leq 0.0030 \quad (4.15)$$

Für den ungünstigsten Fall, d.h. für den größten gemessenen Wert von $k_{NA,P}$ (Polyäthylen; s. Tab.7.3), erhält man dann

$$k_F / (1 - k_{NA,P}) \leq 0.014 \quad (4.16)$$

d.h. der "wahre Wert k'_{KD} ist in diesem Falle um höchstens 1.4 % größer.

Ein weiterer systematischer Fehler entsteht durch die bei der Bestimmung von $k'_{NA,P}$ angewandte Methodik (s. Abschn.2.2.2.):

Bei Anordnung B von Messung II ist im System S_2 zwischen

Probe und Kupfertopf (bzw. Bleischeibe) ein 1 mm breiter Spalt vorhanden (s. Abb.2.18); dadurch werden die Streu- und Absorptionsverhältnisse gegenüber Anordnung A etwas geändert:

Ein Teil der von der Bleischeibe zurückgestreuten Energie, der sonst in der untersuchten Probe absorbiert würde, trifft jetzt die Wände des Kupfertopfes und trägt damit zu $k'_{NA,P}$ bei (s. Gl.(2.47)); damit ist der gemessene Wert für $k'_{NA,P}$ etwas größer als der "wahre" Wert. Der Einfluß dieser Abweichung auf die Bestimmung von k_{KD} wurde für die verwendete Meßanordnung abgeschätzt. Für den "wahren" Wert k'_{KD} ergab sich dabei:

$$k'_{KD} = \left[1 - \frac{0.13 \cdot k_{RS,R} \cdot k'_{NA,P}}{(1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P})} \right] \cdot k_{KD} ; \quad (4.17)$$

dabei ist für $k_{RS,R}$ der entsprechende Wert für Blei aus Tab.7.5 einzusetzen; der Wert für $(1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P})$ wird für das jeweilige Material Tab.7.3 entnommen.

Der "wahre" Wert k'_{KD} ist etwas kleiner als der gemessene Wert k_{KD} . Die Korrektur wird umso größer, je weniger Energie in der Probe absorbiert wird. Für den ungünstigsten Fall, d.h. für Polyäthylen (s. Tab.7.3), erhält man

$$k'_{KD} = (1 - 0.005) \cdot k_{KD} , \quad (4.18)$$

d.h. der "wahre" Wert k'_{KD} ist in diesem Fall etwa um 0.5 % kleiner.

Eine weitere Abschätzung zeigte, daß die Änderungen bei Anordnung B im Falle des seitlich (durch den Mantel des zylindrischen Absorbers) austretenden Bruchteils $k_{SS,P}$ (s. Abb.2.6) völlig vernachlässigt werden können.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die hier diskutierten systematischen Fehler bei der Bestimmung von k_{KD} klein gegen den experimentellen Fehler $s(k_{KD})$ und außerdem gegenläufig sind; deshalb wurde auf eine Korrektur der gemessenen Werte k_{KD} verzichtet.

5. Der kalorische Defekt: Diskussion der Ergebnisse anhand strahlenchemischer Daten

Die Meßergebnisse zeigen, daß der kalorische Defekt k_{KD} bei den hier untersuchten Stoffen in der Regel positiv ist und einige Prozent der in der Probe absorbierten Energie beträgt. Wie schon in Kap.1. erwähnt wurde, kann k_{KD} nicht berechnet werden, da die einzelnen Prozesse, die bei der Degradation der absorbierten Strahlungsenergie eine Rolle spielen, zu komplex sind. Trotzdem soll hier versucht werden, mit Hilfe strahlenchemischer Daten - soweit solche bekannt sind - wenigstens die Größenordnung des an den einzelnen Stoffen gemessenen kalorischen Defekts zu erklären.

Von den im Energiebereich weicher Röntgenstrahlen ($E_\gamma \leq 50$ keV) möglichen Wechselwirkungsprozessen der γ -Quanten liefern nur Photo - und Compton - Effekt einen Beitrag zu absorbierten Energie E_A . Bei der kohärenten Streuung findet lediglich eine Ablenkung des Primärquants - und damit keine Energieübertragung an das Medium - statt. Bei den anderen beiden Prozessen wird dagegen Energie an die Hüllenelektronen übertragen; dabei entstehen außerdem Quanten mit kleinerer Energie (Fluoreszenz - und Compton - Quanten), die wieder den verschiedenen Wechselwirkungsprozessen unterliegen.

Die in dem bestrahlten Material insgesamt absorbierte Energie E_A findet sich also zunächst als kinetische Energie der erzeugten Elektronen (Photo -, Compton - und Auger - Elektronen) wieder. Diese energiereichen Elektronen treten ihrerseits in Wechselwirkung mit dem Absorbermaterial und verlieren ihre Energie im wesentlichen durch Anregung und Ionisation der Hüllenelektronen. Am Ende der auf diese primäre Anregung folgenden Degradationsprozesse tritt schließlich der überwiegende Teil der absorbierten Energie als Wärme in Erscheinung.

Im folgenden wird auf die verschiedenen Energieübertragungs- und Degradationsprozesse nur insoweit eingegangen, wie sie

für das Verständnis des Auftretens eines kalorischen Defekts k_{KD} unbedingt notwendig sind.

5.1. Reaktorgraphit

Die Meßergebnisse zeigen, daß der kalorische Defekt von Graphit im Bereich niederenergetischer Röntgenstrahlen vernachlässigt werden kann. Damit wird die Annahme $k_{KD} = 0$, die von verschiedenen Autoren [9,14,72,85] bei der Verwendung von Graphit als Absorbermaterial gemacht wurde, zumindest für den hier untersuchten Energiebereich experimentell bestätigt.

Ein kalorischer Defekt kann in Graphit durch

1. Versetzung der Gitteratome durch schnelle Elektronen und
2. strahlenchemische Reaktionen des Kohlenstoffs mit adsorbierten Gasresten [120]

auftreten.

Um ein Gitteratom von seinem normalen Platz im Kristallgitter durch Stoß auf einen Zwischengitterplatz zu bringen, muß von dem stoßenden Teilchen mindestens die Versetzungsenergie E_d an das Gitteratom übertragen werden. In Tab.5.1 sind einige Werte E_d für Graphit zusammengestellt.

Tab.5.1: Versetzungsenergie E_d für Graphit

E_d [eV]	Literatur
31	[81]
31	[56]
24.7	[69]
25	[26]

E_d liegt demnach zwischen 25 und 30 eV. Andererseits kann man Abb.2.1 entnehmen, daß ein Elektron eine Mindestenergie von 120 keV haben muß, um (bei einem zentralen Stoß) $E_d = 25$ eV an ein Kohlenstoffatom zu übertragen. Bei der hier verwendeten Röntgenstrahlung ($U_E = 30$ kV bzw. 50 kV) sind also Versetzungen schon allein aus energetischen Gründen auszuschließen, da die Energie der erzeugten Elektronen auf jeden Fall kleiner als 50 keV ist (s. auch Abschn.2.1.1.).

Auf die Möglichkeit, daß adsorbierte Gasreste - insbesondere molekularer Sauerstoff - unter dem Einfluß ionisierender Strahlen mit den Kohlenstoffatomen des Kristallgitters reagieren können, ist verschiedentlich hingewiesen worden [45,56]. Die exothermen Reaktionen[55]



sollten besonders dann zu beobachten sein, wenn der kalorische Defekt in Graphit unter Atmosphärendruck gemessen wird; in diesem Fall können nämlich erhebliche Mengen Luftsauerstoff in dem porösen Material (s. Abschn.2.4.2.) adsorbiert sein. Die unter Atmosphärendruck durchgeführte Messung zeigte jedoch, daß diese Reaktionen keinen meßbaren Beitrag zum kalorischen Defekt liefern.

5.2. Verschiedene Kunststoffe

Das Auftreten eines kalorischen Defekts in Kunststoffen ist vor allem auf strahleninduzierte chemische Veränderungen zurückzuführen. Die diesen Veränderungen zugrundeliegenden Reaktionsabläufe sind jedoch in der Regel nur unvollständig bekannt, da sich die meisten experimentellen Untersuchungen mehr mit den durch ionisierende Strahlen hervorgerufenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften von Polymeren

befassten [13,21,67,91]; lediglich bei einigen einfacheren Polymeren wie Polyäthylen [21], Polyäthylenoxid [36] und Polyoxymethylen [37] sind die einzelnen Reaktionsschritte vollständig aufgeklärt worden.

Die Untersuchung strahlenchemischer Reaktionsmechanismen wird vor allem durch Vielfalt der zwischen dem primären Akt der Energieabsorption und dem stabilen Endprodukt in einem bestrahlten System ablaufenden Prozesse erschwert:

Die durch Absorption der Röntgenstrahlung erzeugten schnellen Elektronen verlieren ihre Energie durch Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen und mit den Atomkernen des Absorbermaterials; dabei können für organische Festkörper in dem hier interessierenden Energiebereich die Erzeugung von Bremsstrahlung (s. [99] und Abschn. 7.5.2.) und elastische Stöße der Elektronen mit den Atomkernen vernachlässigt werden⁺⁾ .

Was die Energieübertragung an die Hüllenelektronen betrifft, so gibt es bis jetzt keine befriedigende Theorie für die Beschreibung dieser in der kondensierten Phase ablaufenden Prozesse [34,35]. FANO hat mehrfach darauf hingewiesen [31,32,33,34,35], daß kollektive Anregungen der Hüllenelektronen in den meisten Festkörpern möglich sind. Gestützt auf die von verschiedenen Autoren [18,59,62,90,104,105] an dünnen Folien organischer Materialien⁺⁺⁾ gemessenen Energieverlustspektren, hat VOLTZ [114] gezeigt, daß in diesen Stoffen durch schnelle Elektronen hauptsächlich kollektive Schwingungen der Valenzelektronen (Plasmonen) angeregt werden.

⁺⁾ Eine Abschätzung ergab, daß höchstens 0.01 % der kinetischen Energie der Elektronen für Stöße verbraucht werden, die zu direkten Abtrennung eines Atoms des Makromoleküls führen.

⁺⁺⁾ Zu den untersuchten Stoffen gehörten u.a. Formvar [90], Polystyrol [105], Desoxyribonukleinsäure [62] und Anthrazen [59].

Diese Plasmonen zerfallen jedoch innerhalb von 10^{-16} bis 10^{-15} s und erzeugen in Makromolekülen Einzelelektronenübergänge in "überangeregte" Zustände (superexcited states [88]) mit einer mittleren Anregungsenergie von etwa 20 eV. Die "überangeregten" Zustände können in ein Ion und ein Elektron zerfallen (autoionization) oder in isoenergetische Schwingungszustände übergehen, die zu niedrigeren elektronischen Anregungsniveaus gehören (internal conversion). Außerdem besteht die Möglichkeit, daß ein Teil der elektronischen Anregungsenergie direkt an ein zweites nicht angeregtes Molekül übertragen wird (exciton dissoziation) und daß die gesamte Anregungsenergie (oder ein Teil davon) über weite Strecken im Kristall wandern kann (excitation energy transfer; exciton migration) [114].

Diese elektronischen Relaxationsprozesse laufen innerhalb von etwa 10^{-14} s ab; als Folgeprodukte liegen dann also angeregte Moleküle, Radikationen und Elektronen vor.

Das Radikalion kann spontan innerhalb der Zeit einer Molekülschwingung (10^{-14} - 10^{-13} s) in ein Radikal und ein Ion dissoziieren; andererseits kann es mit einem nicht angeregten Molekül reagieren (Ionenmolekülreaktion [23,53]). Ionenmolekülreaktionen spielen in der Gasphase eine große Rolle [40]; ihre Bedeutung für die kondensierte Phase ist jedoch noch nicht voll geklärt [23]:

Ionen haben in kondensierter Phase nur eine Lebensdauer von etwa 10^{-10} s [54]. Das zugehörige Elektron wird nämlich in der Regel bereits auf thermische Energien abgebremst, während es sich noch im Coulomb-Feld seines Ions befindet [24]; es rekombiniert dann mit dem Ion und bildet ein hoch angeregtes Molekül. Auch in Polymeren sollte deshalb die Rekombination von Radikationen mit Elektronen eine wesentliche Rolle spielen.

Die angeregten Moleküle gehen durch Schwingungsrelaxation sehr schnell (10^{-12} - 10^{-9} s) in den niedrigsten angeregten

Elektronenzustand (Singulett oder Triplett) über. Sie können dann direkt chemische Reaktionen eingehen oder in Radikale dissoziieren; dazu kommt noch die Möglichkeit der Rückkehr in den Grundzustand durch strahlungslose Übergänge oder durch Aussendung von Fluoreszenzstrahlung.

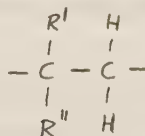
Die bis jetzt erwähnten Prozesse sind nach etwa 10^{-9} bis 10^{-8} s abgeschlossen. Die Reaktionsfolge mündet dann in die thermische Chemie ein, wobei als reaktionsfähige Produkte im wesentlichen nur noch Radikale und langlebige Triplettanregungszustände (s. unten) vorliegen [54]. Die Radikale reagieren untereinander und mit den unveränderten Molekülen des Systems.

In Kunststoffen haben diese Reaktionen Abbau oder Vernetzung der Polymermoleküle - meist unter gleichzeitiger Gasabspaltung - zur Folge [13,21,22,67,91]. Unter Abbau versteht man einen Prozeß, bei dem die Polymerkette unter Erniedrigung des Molekulargewichts und Erhöhung der Anzahl der Moleküle gespalten wird. Unter Vernetzung versteht man die Ausbildung von zusätzlichen Bindungen zwischen benachbarten Molekülen, die zu einer Erhöhung des Molekulargewichts führt. In Abb.5.1 sind beide Prozesse schematisch angedeutet.

Aus zahlreichen experimentellen Untersuchungen (s.z.B. [91]) ergab sich, daß Polymere mit der Struktur



überwiegend vernetzt werden, während Polymere mit der Struktur



vor allem abgebaut werden; R, R' und R'' bedeuten dabei verschiedene Substituenten (z.B. $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, usw.).

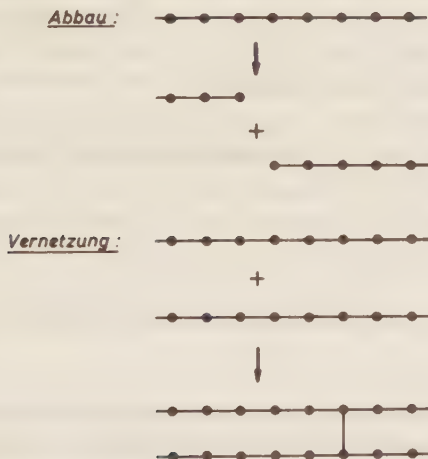


Abb.5.1: Abbau und Vernetzung von Polymeren (schematisch)

Wendet man diese Einteilung auf die in dieser Arbeit untersuchten Kunststoffe an, so ergibt sich das in Tab.5.2 dargestellte Bild:

Tab.5.2: Einteilung der untersuchten Kunststoffe nach ihrem Verhalten bei Einwirkung ionisierender Strahlen

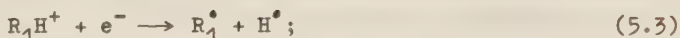
Vernetzung	Abbau
Polyäthylen	Polymethylmethacrylat
Polystyrol	
Polyamid	
Polyvinylchlorid	

Abgesehen von Polymethylmethacrylat (Plexiglas) werden also alle hier untersuchten Stoffe überwiegend vernetzt.

Für den Reaktionsablauf bei der Vernetzung sind verschiedene Mechanismen radikalischer oder ionischer Natur vorgeschlagen worden:

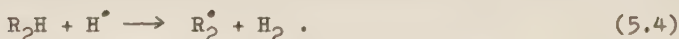
1. Radikalmechanismus [22,53,91,113]:

Ein Makroradikalion^{+) R₁H⁺ rekombiniert mit einem Elektron e⁻ und dissoziiert in ein Makroradikal R₁[•] und ein H-Atom:}

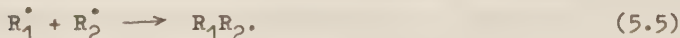


dabei bezeichnet R₁ den nicht reagierenden Rest des Polymermoleküls.

Ist das H-Atom "heiß", d.h. ist seine kinetische Energie wesentlich größer als die thermische Energie pro Freiheitsgrad der umgebenden Makromoleküle, so kann es einem benachbarten Molekül R₂H ein H-Atom unter Bildung von H₂ entreißen:



anschließend kombinieren die beiden Makroradikale R₁[•] und R₂[•] und bilden eine Vernetzungsstelle:



^{+) Als Makroradikale und Makroradikationen werden alle Radikale und Ionen bezeichnet, deren Molekulargewicht in der gleichen Größenordnung wie das der bestrahlten Polymermoleküle liegt.}

Verschiedentlich ist darauf hingewiesen worden [21,22, 28,44], daß die Radikalstellen sowohl innerhalb eines Makromoleküls als auch zwischen den einzelnen Makromolekülen wandern können. Damit wird die bei dem Reaktionsmechanismus (5.3) - (5.5) gemachte Annahme, daß die zweite Radikalstelle in unmittelbarer Nähe der ersten entstehen muß, überflüssig: sobald zwei wandernde Radikalstellen aufeinandertreffen, bilden sie eine Vernetzungsstelle.

2. Ionenmechanismus [22,53,74,91]:

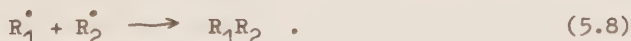
Ein Makroradikalion R_1H^+ reagiert mit einem unveränderten Makromolekül R_2H unter Aufnahme eines H-Atoms:



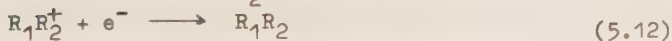
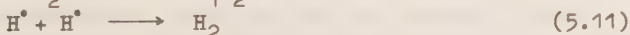
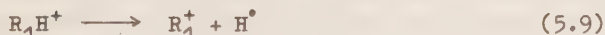
Anschließend wird das Radikalion durch das zurückkehrende Elektron neutralisiert; dabei wird Wasserstoff abgespalten:



Die Makroradikale $R_1^\bullet$ und $R_2^\bullet$ kombinieren dann miteinander und bilden eine Vernetzungsstelle:



Alternativ können auch folgende Reaktionen ablaufen:



Die Beobachtung einer elektrischen Leitfähigkeit bei der Bestrahlung fester Polymere [13,22,86,91] weist darauf hin, daß Elektronen und/oder positive Ladungen längs der Polymerkette wandern können. Die Makroradikationen $R_1H_2^+$ (s. Gl.(5.7)) und $R_1R_2^+$ (s. Gl.(5.12)) müssen dann nicht mehr das bei dem vorhergehenden Ionisationsakt entstandene Elektron "einfangen", sondern können mit einem beliebigen freien Elektron rekombinieren.

Abgesehen von den radikalischen und ionischen Reaktionsmechanismen kann auch noch eine Vernetzung durch direkte Reaktion eines angeregten Makromoleküls R_1H^* mit einem zweiten Polymermolekül R_2H stattfinden (STERN - VOLMER - Reaktion [21]):



Alle hier beschriebenen Vernetzungsreaktionen lassen sich durch die Summenformel

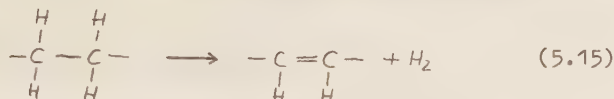


beschreiben, d.h. pro Vernetzungsstelle wird ein Molekül Wasserstoff abgespalten. Gehen außer Wasserstoff noch irgendwelche Substituenten R' in die Vernetzungsreaktion ein, so entstehen auch gasförmige Produkte der Form HR' (z.B. HCl bei der Vernetzung von PVC).

Die beim Abbau nach dem Bruch in der Polymerkette ablaufenden Reaktionen hängen von der Struktur des Makromoleküls ab und werden bei den einzelnen Stoffen besprochen.

Bei vielen Kunststoffen ist außerdem - teilweise im Zusammenhang mit Vernetzung und Abbau - das Auftreten oder Ver-

schwinden von Doppelbindungen beobachtet werden. Doppelbindungen können z.B. durch Wasserstoffabspaltung nach [22]



entstehen.

Die Ausbeute strahlenchemischer Reaktionen wird durch den G - Wert [53] beschrieben:

$$G = \frac{\text{Anzahl der veränderten Moleküle}}{\text{absorbierte Energie in eV}} \cdot 100 \quad (5.16)$$

G - Wert und Wärmetönung der jeweiligen Reaktion bestimmen dann ihren Beitrag zum kalorischen Defekt (s. Abschn.5.2.1.).

Die Größe des G - Wertes hängt von vielen Parametern ab: Strahlenqualität, akkumulierte Dosis, Probenform, Kristallinität, Beimengung von Additiven, Temperatur der Probe und umgebende Gasatmosphäre [22,91]. In Tab.5.3 sind einige G - Werte für die in Tab.2.3 aufgeführten Kunststoffe zusammengestellt; dabei wurden vor allem solche Werte ausgewählt, die unter ähnlichen Bestrahlungsbedingungen wie der kalorische Defekt (in Kap.3) bestimmt wurden.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, liefern strahleninduzierte chemische Änderungen der Kunststoffe den Hauptbeitrag zum kalorischen Defekt. Ein zusätzlicher Beitrag kann durch freie Radikale entstehen, deren mittlere Lebensdauer einige Stunden betragen kann [91]; allerdings sind die G - Werte für Bildung langlebiger Radikale meistens klein (s. Tab.5.3).

Ein Beitrag langlebiger Triplettzustände zum kalorischen Defekt kann vernachlässigt werden: Die G - Werte liegen in der Größenordnung von 1 [108] und die mittlere Lebensdauer

Tab.5.3: G - Werte (bei Raumtemperatur) für einige strahlenchemische Änderungen der untersuchten Kunststoffe

VN = Vernetzung, C=C = Bildung von Doppelbindungen,
AB = Abbau, RA = langlebige freie Radikale, Gas =
Gasabspaltung.

PE = Polyäthylen, PS = Polystyrol, PA = Polyamid,

PMMA = Polymethylmethacrylat, PVC = Polyvinylchlorid.

Kunststoff	G(VN)	G(C=C)	G(AB)	G(RA)	G(Gas)	Lit.
PE	2	1-2	0.6		3-5	21
	2	1-2	0.6	0.03	2.5-5.8	91
	0.5-4	1.2-2.3			2.5-5.7	22
	1.6-2.1	2			3.2-4.2	13
				0.25		116
	2.3					11
	1	2.4	0.19		3.68	121
PS	0.04				0.02-0.04	21
	0.05		≈ 0		0.02-0.04	91
	0.05		≈ 0		0.02-0.04	22
	0.035			0.08	0.027	118
PA	0.38		2.5	0.01	0.94	91
	0.35					22
PMMA		3	1.6			21
			1.7	0.16	1.5	91
			1.6-2.3			22
			1.7			13
	≈ 0	≈ 1.6	1.6	1.05	6.9	7
			1.2			119
PVC	0.3			0.63	0.27-18	91
	0.6					22

τ_R zwischen 10^{-3} und 10^2 s, wenn man nur Übergänge $T_1 \rightarrow S_0$ durch Strahlung (Phosphoreszenz) in Betracht zieht [4,25,71]. Aufgrund der Möglichkeit strahlungsloser Übergänge sind aber die tatsächlichen mittleren Lebensdauern τ um Größenordnungen kleiner ($\tau \approx 10^{-4} \tau_R$ bei $T = 293$ K [71]).

Im folgenden sollen nun die in den untersuchten Kunststoffen auftretenden strahlenchemischen Veränderungen diskutiert und die Größenordnung des gemessenen kalorischen Defekts verständlich gemacht werden.

5.2.1. Polyäthylen (PE)

Die strahlenchemischen Änderungen in PE sind verhältnismäßig oft untersucht worden (s. Tab.5.3); die auftretenden Reaktionen umfassen Vernetzung, Entstehung von Doppelbindungen und Gasabspaltung. Die gasförmigen Produkte bestehen zu 85 - 98 % aus Wasserstoff [22,91], so daß $G(\text{Gas})$ ungefähr gleich $G(\text{H}_2)$ ist.

Für die nachfolgende Abschätzung von k_{KD} wird aufgrund der in Tab.5.3 aufgeführten Werte

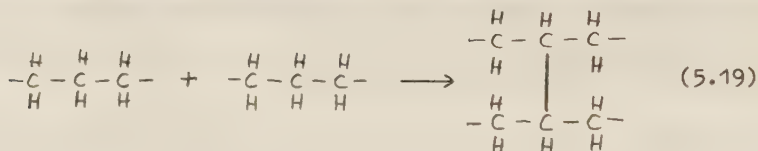
$$G(\text{VN}) = 2, \quad G(\text{C}=\text{C}) = 2 \quad \text{und} \quad G(\text{H}_2) = 4 \quad (5.17)$$

gesetzt; damit ist dann auch die in [22] und [91] für PE angegebene Beziehung

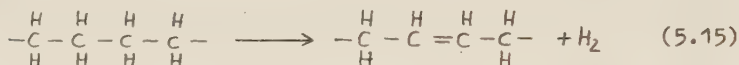
$$G(\text{H}_2) = G(\text{VN}) + G(\text{C}=\text{C}) \quad (5.18)$$

erfüllt, die aussagt, daß pro gebildeter Vernetzungsstelle

oder Doppelbindung ein Molekül H_2 abgespalten wird. Die Reaktionsenthalpie ΔH für die Vernetzung (s. Gl.(5.14))



und für die Ausbildung von Doppelbindungen



kann mit Hilfe der tabellierten mittleren Bindungsenergie B abgeschätzt werden ([80], Kap.19). Für die Reaktion (5.19) gilt dann

$$\Delta H(VN) = 2 \cdot B(C-H) - B(C-C) - B(H-H) \quad (5.20)$$

und für Reaktion (5.15)

$$\Delta H(C=C) = 2 \cdot B(C-H) + B(C-C) - B(C=C) - B(H-H) ; \quad (5.21)$$

dabei ist B(...) die entsprechende Bindungsenergie. Mit Hilfe der in [80] und [22] tabellierten Werte ergibt sich:

$$\Delta H(VN) = (2 \cdot 4.28 - 3.44 - 4.52) \text{ eV} = 0.60 \text{ eV} , \quad (5.22)$$

$$\Delta H(C=C) = (2 \cdot 4.28 + 3.44 - 6.09 - 4.52) \text{ eV} = 1.39 \text{ eV} ,$$

d.h. pro Vernetzungsstelle werden 0.60 eV und pro Doppel-

bindung 1.39 eV verbraucht. Den G - Werten (5.17) entnimmt man, daß für $E_A = 100$ eV (s. Gl.(5.16)) zwei Vernetzungsstellen und zwei Doppelbindungen gebildet werden. Für den kalorischen Defekt

$$k_{KD} = \frac{E_A - E_{TH}}{E_A} \quad (2.4)$$

ergibt sich dann:

$$k_{KD} \approx \frac{2 \cdot \Delta H(VN) + 2 \cdot \Delta H(C=C)}{100 \text{ eV}} = \frac{3.98 \text{ eV}}{100 \text{ eV}} = 0.0398. \quad (5.23)$$

Bei dieser Abschätzung wurden etwaige Abbaureaktionen und langlebige Radikale vernachlässigt; trotzdem stimmt der abgeschätzte Wert gut mit dem gemessenen Wert $k_{KD} = 0.0380$ überein. Wenn dieser Übereinstimmung angesichts der Streuung der G - Werte (s. Tab.5.3) auch nicht zu viel Bedeutung beigemessen werden darf, so konnte doch gezeigt werden, daß sich die Größenordnung des kalorischen Defekts durch die strahlenchemischen Veränderungen der PE - Moleküle erklären läßt.

5.2.2. Polystyrol (PS)

Polystyrol unterscheidet sich in seiner Primärstruktur von Polyäthylen lediglich dadurch, daß jedes zweite Kohlenstoffatom statt eines H - Atoms eine Phenylgruppe trägt:



Dieser Substituent bewirkt jedoch eine drastische Änderung der strahlenchemischen Eigenschaften: PS ist als einer der strahlenbeständigsten Kunststoffe bekannt (s. Tab.5.3).

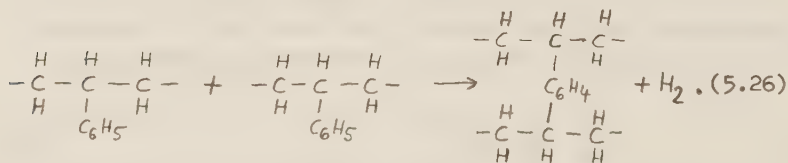
Diese Tatsache wird vor allem auf die schon aus der Photochemie [20] bekannte "Schutzwirkung" der Phenylgruppe zurückgeführt [53,91,114]. Dabei scheint vor allem das System der nicht lokalisierten π -Elektronen eine große Rolle zu spielen, das für eine rasche Verteilung der primären Anregungsenergie sorgt. Der niedrigste elektronische Anregungszustand, der bei aromatischen Kohlenwasserstoffen oft unter der Dissoziationsenergie liegt, wird dann sehr schnell erreicht und die Möglichkeit der Abspaltung eines H-Atoms oder des Aufbrechens einer C-C-Bindung entsprechend verringert.

In PS sind Vernetzung und Wasserstoffabspaltung beobachtet worden [22,91]; die Ausbeuten sind jedoch gering. Aufgrund der G-Werte in Tab.5.3 wird für die Abschätzung des kalorischen Defekts

$$G(VN) = G(H_2) = 0.04 \quad (5.25)$$

angenommen.

Über den Reaktionsmechanismus bei der Vernetzung ist bis jetzt wenig bekannt. Von einigen Autoren [13,91] wird angenommen, daß die Phenylgruppe an der Vernetzung beteiligt ist:



Geht man nun wie in Abschn.5.2.1. vor, so erhält man für die

Reaktionsenthalpie

$$\Delta H(VN) = 0.69 \text{ eV} . \quad (5.27)$$

Der von der Vernetzungsreaktion (5.26) herrührende kalorische Defekt ergibt sich dann aus Gl.(5.25) und (5.27):

$$k_{KD}(VN) \approx \frac{0.04 \cdot \Delta H(VN)}{100 \text{ eV}} = \frac{0.04 \cdot 0.69 \text{ eV}}{100 \text{ eV}} = 0.0003 . \quad (5.28)$$

Der gemessene Wert $k_{KD} = 0.0067 (\pm 0.0094)$ liegt deutlich höher; dies kann jedoch zum Teil auf die relativ hohe Ungenauigkeit der Messung (s. Kap.4) zurückzuführen sein.

Außerdem wurde bei der Abschätzung, wie auch schon bei Polyäthylen, die Bildung langlebiger freier Radikale vernachlässigt, die einen Beitrag zu k_{KD} liefern kann. Entnimmt man z.B. aus Tab.5.3

$$G(R) = 0.08 , \quad (5.29)$$

so erhält man unter der Annahme, daß nur Radikale mit einer Lebensdauer gebildet werden, die größer als die Meßzeit ist:

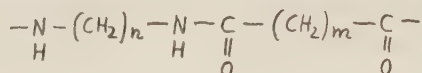
$$k_{KD}(R) \approx \frac{0.08 \cdot 2.0 \text{ eV}}{100 \text{ eV}} = 0.0016^{+)} ; \quad (5.30)$$

dies sind etwa 25 % des gemessenen Wertes k_{KD} .

^{+) Bei der Abschätzung wurde angenommen, daß bei der Erzeugung eines Radikalpaares eine C-H - Bindung gespalten wird und die H - Radikale miteinander zu H₂ kombinieren.}

5.2.3. Polyamid (PA)

Über die Strahlenchemie des Polyamids, das als Kondensationsprodukt eines Diamins und einer zweibasischen Säure die allgemeine Struktur [22]



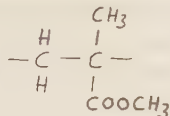
besitzt, ist verhältnismäßig wenig bekannt. Obwohl es der Gruppe von Polymeren zugeordnet wird, die überwiegend Vernetzung zeigen [22,91], können die G - Werte für Abbau doch beträchtlich sein (s. Tab.5.3).

Die Vernetzung scheint vor allem an den CH_2 - Gruppen zu erfolgen [91]. Der zum Abbau führende Bruch in der Hauptkette findet dagegen wahrscheinlich bei der C-N - Bindung statt, da diese schwächer ($B(\text{C-N}) = 2.86 \text{ eV}$) als die C-C - Bindung ($B(\text{C-C}) = 3.44 \text{ eV}$) ist. Auf einen Bruch der C-N - Bindung deuten auch die bei der Gasabspaltung entstehenden verschiedenen Produkte hin; so wurde z.B. bei der Bestrahlung von Perlon folgende Gaszusammensetzung ermittelt [91]:
52 % H_2 , 19.3 % CO , 12.3 % CO_2 , 7.6 % N_2 , 2.6 % O_2 .

Einige Versuche, den kalorischen Defekt, mit Hilfe der in Tab.5.3 aufgeführten G - Werte unter der Annahme verschiedener Reaktionsmechanismen abzuschätzen, ergaben Werte zwischen 0.02 und 0.04. Der gemessene Wert $K_{\text{KD}} = 0.0695$ konnte also mit Hilfe der bisher bekannten strahlenchemischen Ausbeuten nicht vollständig erklärt werden.

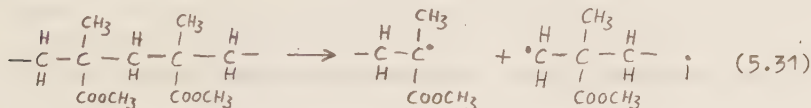
5.2.4. Polymethylmethacrylat (PMMA)

Polymethylmethacrylat ist ein Kunststoff mit der Struktur

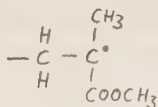


und zeigt hauptsächlich Abbaureaktionen. Aus den diskutierten Reaktionsmechanismen [22,91] und den gemessenen G - Werten [7,22,91] erhält man kein widerspruchsfreies Bild von den bei und nach der Bestrahlung ablaufenden Reaktionen. Um trotzdem zu einer Abschätzung des kalorischen Defekts zu kommen, wurde ein einfacher Reaktionsablauf angenommen, der sich jedoch auf die wichtigsten experimentellen Ergebnisse stützt:

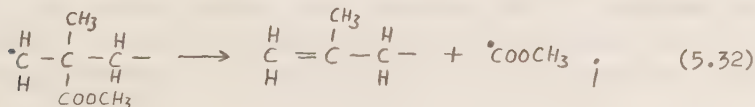
Zunächst erfolgt ein Bruch in der Hauptkette:



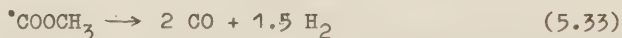
dadurch wird das PMMA - Molekül in zwei Makroradikale zerlegt. Das Makroradikal



wurde durch Elektronenspinresonanz mehrfach nachgewiesen [7,13,20,22,91]; für die Abschätzung des kalorischen Defekts wird angenommen, daß seine Lebensdauer länger als die Meßzeit (1h) ist [119]. Das zweite Makroradikal spaltet unter Ausbildung einer Doppelbindung die Methylestergruppe ab [7,91]:



das Radikal $\cdot\text{COOCH}_3$ zerfällt dann in gasförmige Produkte. Dabei entstehen hauptsächlich H_2 , CO , CO_2 und CH_4 , wobei die prozentuale Zusammensetzung von den Bestrahlungsbedingungen abhängt [22,91]. Für die Abschätzung von k_{KD} wird die Reaktion



angenommen, die die in [7] angegebenen Werte für die Gasausbeute wenigstens teilweise berücksichtigt.

Eine Abschätzung der Reaktionsenthalpie für die Reaktionskette (5.31) - (5.33) liefert dann

$$\Delta H(\text{AB}) = 2.51 \text{ eV}, \quad (5.34)$$

d.h. pro Hauptkettenbruch werden 2.51 eV verbraucht.

WÜNDRICH hat gezeigt [119], daß der G - Wert für Abbau in handelsüblichem PMMA (Plexiglas der Firma RÖHM & HAAS; s. Tab.2.3) gegenüber dem sonst gemessenen Wert von 1.6 (s.Tab. 5.3) nur etwa 1.2 beträgt. Für den kalorischen Defekt erhält man dann

$$k_{\text{KD}}(\text{AB}) \approx \frac{1.2 \cdot 2.51 \text{ eV}}{100 \text{ eV}} = 0.0301; \quad (5.35)$$

in Anbetracht der vorher gemachten vereinfachenden Annahmen kann die Übereinstimmung von $k_{\text{KD}}(\text{AB})$ mit dem gemessenen Sättigungswert $k_{\text{KD}} = 0.0231$ (s. Abschn.3.3.) als gut bezeichnet werden.

Einer besonderen Erklärung bedarf die im Bereich von 0 bis 2 J/g gemessene starke Abhängigkeit des kalorischen Defekts von der akkumulierten Dosis (s. Abb.3.1):

Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, daß die einen negativen kalorischen Defekt bewirkenden exothermen Reaktionen auf die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff zurückzuführen sind, der in der PMMA - Matrix gelöst ist und nur durch Abpumpen bei höheren Temperaturen ($T = 130^{\circ}\text{C}$; [20]) entfernt werden kann.

Sauerstoff ist als typischer Radikalfänger bekannt [53]. Bei der Bestrahlung von Polymeren in Gegenwart von Sauerstoff entstehen z.B. Peroxide, Aldehyde, Ketone, Säuren und gasförmige Oxydationsprodukte [13,22,91].

Über Natur und Ausbeute der in PMMA unter der Mitwirkung von Sauerstoff ablaufenden Reaktionen sind keine Einzelheiten bekannt. Nimmt man jedoch z.B. an, daß der Zerfall der Methylestergruppe $\cdot\text{COOCH}_3$ bei der Anwesenheit von Sauerstoff nicht nach Reaktion (5.33) sondern nach



erfolgt, so erhält man für die gesamte Abbaureaktion (5.31), (5.32) und (5.36)

$$\Delta H(\text{AB}) = - 3.37 \text{ eV} , \quad (5.37)$$

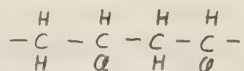
d.h. pro Hauptkettenbruch werden 3.37 eV frei.

Damit ist gezeigt, daß bei der Mitwirkung von O_2 durchaus exotherme Reaktionen möglich sind. Da der Sauerstoff dabei allmählich verbraucht wird, treten diese Oxydationsreaktionen

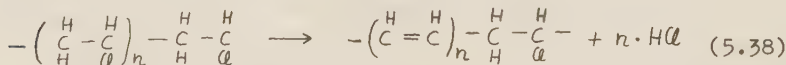
(bei Bestrahlung im Vakuum) mit zunehmender Dosis in den Hintergrund und der kalorische Defekt erreicht seinen Sättigungswert (5.35); Abb.3.1 kann man entnehmen, daß dies bei etwa 1.5 J/g (150 krad) der Fall ist. Übereinstimmend damit hat CHADWICK [19,20] beobachtet, daß der in der PMMA - Matrix gelöste Sauerstoff Einfluß auf die nach Bestrahlung auftretenden Änderungen der optischen Dichte von PMMA hat; dieser Einfluß verschwindet erst bei einer Dosis von 1 J/g (100 krad).

5.2.5. Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid hat die Struktur

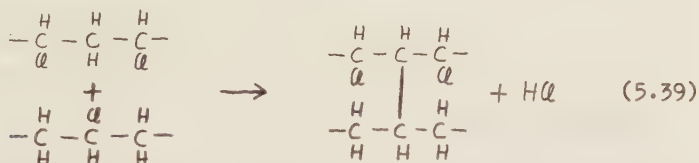


und gehört zu den Kunststoffen, die unter Strahleneinwirkung überwiegend vernetzt werden; als gasförmiges Radiolyseprodukt tritt nur HCl auf. Während der G - Wert für die Vernetzung zwischen 0.3 und 0.6 liegt (s. Tab.5.3), wurden für die Gasabspaltung im Vakuum Werte bis zu $G(\text{HCl}) = 18$ gemessen [91]. Dies deutet darauf hin, daß bei Bestrahlung außer der Vernetzung noch andere Reaktionen ablaufen, wie z.B. die intramolekulare Gasabspaltung nach Reaktion (5.15) unter der Bildung von Doppelbindungen. Die Reaktion



(mit $n \approx 10$) führt zur Bildung von Polyenmolekülen, deren konjugierte Doppelbindungen auch für die bei Bestrahlung erfolgende Dunkelfärbung von PVC (s. Abschn.2.3.2.; Justierung des Kalorimeters) verantwortlich sind [91].

Bei der Abschätzung des kalorischen Defekts wird zunächst die Vernetzungsreaktion



betrachtet. Die Abschätzung liefert

$$\Delta H(\text{VN}) = - 0.19 \text{ eV} \quad (5.40)$$

pro Vernetzungsstelle. Der sich daraus ergebende kalorische Defekt ist negativ und steht damit im Widerspruch zu den gemessenen Werten

$$k_{\text{KD}} = 0.0201 \text{ (} U_{\text{E}} = 30 \text{ kV) und (Tab.3.1)}$$

$$k_{\text{KD}} = 0.0248 \text{ (} U_{\text{E}} = 50 \text{ kV) . (3.8)}$$

Für Reaktion (5.38) erhält man dagegen mit $n = 10$

$$\Delta H(\text{Polyen}) = 5.00 \text{ eV . (5.41)}$$

Mit $G(\text{VN}) = 0.3$ und $G(\text{Polyen}) = G(\text{RA}) = 0.63^{+)}$ (s. Tab.5.3) ergibt sich dann

$$k_{\text{KD}}(\text{VN}, \text{Polyen}) \approx \frac{0.3 \cdot (-0.19 \text{ eV}) + 0.63 \cdot 5.00 \text{ eV}}{100 \text{ eV}} = 0.0309 \quad (5.42)$$

⁺) Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, daß die Reaktion (5.38) über die Bildung von Polyenylradikalen verläuft, deren G - Wert dem in Tab.5.3 angegebenen Wert für G(RA) gleichgesetzt wurde.

in ausreichender Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

5.3. Shonka - Plastik

Shonka - Plastik ist eine homogene Mischung aus Graphit, Polyäthylen, Polyamid und einigen anorganischen Zusätzen (s. Abschn.2.4.4.). Der kalorische Defekt dieser Mischung sollte sich im einfachsten Falle aus der Summe der kalorischen Defekte ihrer Hauptbestandteile ergeben:

$$k_{KD}(SP) = 0,135 \cdot k_{KD}(\text{Graphit}) + 0,521 \cdot k_{KD}(PE) + 0,282 \cdot k_{KD}(PA). \quad (5.43)$$

Mit $k_{KD}(\text{Graphit}) = 0$ (s. Abschn.5.1) und den gemessenen Werten für PE und PA (s. Tab.3.1) ergab sich

$$k_{KD}(SP) = 0.0394 \quad (5.44)$$

in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert

$$k_{KD} = 0.0408 . \quad (3.9)$$

Messungen von FLEMING und GLASS [56] mit monoenergetischen Protonen zeigen, daß die einfache Summenregel (5.43) nicht immer gilt: Sie fanden in einer homogenen Mischung von 80 % Polystyrol ($k_{KD} = 0.0068$) und 20 % Kohlenstoff ($k_{KD} = 0$) einen beträchtlichen⁺⁾ negativen kalorischen Defekt.

⁺⁾ Eine Zahlenangabe wird in [56] nicht gemacht.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, mit der der kalorische Defekt, d.h. der nicht in Wärme umgewandelte Anteil, der absorbierten Energie weicher Röntgenstrahlen bestimmt werden kann. Das für diese Messungen entwickelte Zwillingskalorimeter besteht aus einem Kalorimetergefäß und verschiedenen Einsätzen, mit denen der kalorische Defekt und die notwendigen Korrekturgrößen gemessen werden können.

Das bei der Bestimmung des kalorischen Defekts angewandte Meßprinzip beruht auf der Annahme, daß bei Quanten - bzw. Elektronenenergien bis zu einigen MeV in Metallen mit mittlerem und hohem Atomgewicht die gesamte absorbierte Energie als Wärme auftritt. Wird dann in einem Metallabsorber und in der zu untersuchenden Probe die gleiche Menge der einfallenden Energie vollständig absorbiert, so kann der kalorische Defekt aus der Differenz der in den beiden Absorbern erzeugten thermischen Energie bestimmt werden.

Für die hier verwendete Röntgenstrahlung (Erzeugungsspannung: 30 bzw. 50 kV) wird in Materialien, die aus Atomen mit niedriger Ordnungszahl ($Z < 10$) bestehen, praktisch vollständige Absorption erst bei Schichtdicken von einigen Zentimetern erreicht. Um die so entstehenden hohen Wärmekapazitäten und die damit verbundene große Zeitkonstante der Meßanordnung zu vermeiden, wurden Proben verwendet, die nur 3 mm dick waren und etwa 50 % der einfallenden Strahlungsenergie absorbierten. Der Rest der einfallenden Energie wurde in einer darunterliegenden Metallscheibe absorbiert, die - wie der Referenzabsorber - aus Blei bestand. Der genaue Bruchteil der in der Probe absorbierten Energie wurde durch eine zusätzliche Messung mit dem Zwillingskalorimeter bestimmt.

Bei der Bestimmung des kalorischen Defekts müssen außerdem

die "Rückstreuverluste" der beiden Absorber berücksichtigt werden. Diese Energieverluste durch rückgestreute Quanten und Elektronen wurden ebenfalls mit dem Zwillingskalorimeter gemessen. Dabei ergab sich, daß die Streuverluste sowohl des Referenzabsorbers (Blei) als auch der untersuchten Proben etwa 2 % der einfallenden Energie betrugen und damit in der gleichen Größenordnung wie der kalorische Defekt lagen.

Die mit einer Röntgenstrahlung von 30 kV Erzeugungsspannung bei Raumtemperatur (25 °C) und einem Druck von $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-5} Torr) an Reaktorgraphit, einigen Kunststoffen und Shonka-Plastik durchgeführten Messungen zeigten folgende Ergebnisse:

1. Der kalorische Defekt von Graphit ist vernachlässigbar klein.
2. Der kalorische Defekt von Kunststoffen ist in der Regel positiv und beträgt einige Prozent der absorbierten Energie. Im einzelnen ergaben sich folgende Werte:
3.8 % für Polyäthylen, 0.7 % für Polystyrol, 7.0 % für Polyamid, 2.3 % (Sättigungswert) für Polymethylmethacrylat und 2.0 % für Polyvinylchlorid.
3. Der kalorische Defekt von Shonka-Plastik, einem häufig verwendeten gewebeäquivalenten Material, beträgt 4.1 %; er ist für Energiedosen bis zu 10^3 J/g (100 Mrad) unabhängig von der akkumulierten Dosis.

Die Größenordnung der für die einzelnen Stoffe gemessenen Werte kann durch strahleninduzierte chemische Veränderungen (Abbau, Vernetzung, Entstehung von Doppelbindungen und langlebigen freien Radikalen) erklärt werden. Dabei können exotherme strahlenchemische Reaktionen, wie die Messungen an Polymethylmethacrylat (PMMA) zeigten, zu einem beträchtlichen negativen kalorischen Defekt (-25 %) führen. Im Falle des PMMA sind die ablaufenden Reaktionen wahrscheinlich

durch die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff bedingt, der in der PMMA - Matrix gelöst ist.

Die für Polyäthylen, Polystyrol und Shonka-Plastik erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den Werten überein, die FLEMING und GLASS bei Messungen mit monoenergetischen Protonen erhalten haben. Da die von den beiden Strahlungen überstrichenen LET - Bereiche verschieden sind (30 kV - Röntgenstrahlen: 1 - 30 keV/ μ m; 1.7 MeV - Protonen: 20 - 100 keV/ μ m), ergibt sich daraus, daß der kalorische Defekt nicht sehr LET - abhängig ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der kalorische Defekt in gewebeäquivalenten Materialien meistens einige Prozent der absorbierten Energie beträgt und in besonderen Fällen beträchtliche Werte annehmen kann (z.B. -25 % in PMMA). Eine Bestimmung des kalorischen Defekts ist deshalb unerlässlich, wenn das gewebeäquivalente Material als Absorber bei einer genauen kalorimetrischen Messung der Energiedosis verwendet wird.

7. Anhang

7.1. Zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung für das nicht-stationäre isotherme Kalorimeter

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß die Beziehung

$$\left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{0 < x < \ell} = \frac{T(x=\ell, t) - T_0}{\ell} = \frac{T_P(t) - T_0}{\ell} \quad (2.24)$$

für jeden Punkt $0 < x < \ell$ des Wärmewiderstandes R (s. Abb.2.4) erfüllt ist.

Die allgemeine Wärmeleitungsgleichung lautet

$$\varrho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} T + L(x, y, z); \quad (7.1)$$

dabei ist ϱ die Dichte,

c die spezifische Wärme,

λ die Wärmeleitfähigkeit,

T die Temperatur,

t die Zeit und

$L(x, y, z)$ die Wärmequellenverteilung.

Für das in Abb.2.4 dargestellte eindimensionale Modell der Meßanordnung vereinfacht sich Gl.(7.1) zu

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\varrho \cdot c} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (0 < x < \ell), \quad (7.2)$$

wobei $T(x, t)$ die Temperatur im Punkt x des Wärmewiderstandes R ist. Mit

$$T(x,t) - T_0 = v(x,t) \quad (7.3)$$

geht Gl.(2.24) über in

$$\frac{\partial v(x,t)}{\partial x} = \frac{v(x=\ell,t)}{\ell} = \frac{v_P(t)}{\ell} \quad (7.4)$$

und Gl.(7.2) in

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\lambda}{g \cdot c} \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (7.5)$$

Die der Betriebsweise des Kalorimeters entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen lauten dann:

$$v(x) = 0 \quad \text{für} \quad t = 0, \quad (7.6)$$

$$v = 0 \quad \text{für} \quad x = 0 \quad \text{und} \quad (7.7)$$

$$v = v_P(t) \quad \text{für} \quad x = \ell. \quad (7.8)$$

Die Lösung der Wärmeleitungsgleichung (7.5) mit den Nebenbedingungen (7.6) - (7.8) kann [17], S.104, entnommen werden:

$$v(x,t) = \frac{2k\pi}{\ell^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot e^{-kn^2\pi^2 t/\ell^2} \cdot \sin \frac{n\pi x}{\ell} \int_0^t e^{-kn^2\pi^2 \xi/\ell^2} [(-1)^n] v_P(\xi) d\xi \quad (7.9)$$

mit

$$k = \frac{\lambda}{g \cdot c} \quad (7.10)$$

Die während der Messung am oberen Ende ($x = \ell$) des Widerstandes R auftretende Temperaturänderung $v_P(t)$ kann durch die Funktion

$$v_P(t) = v_0 \cdot (1 - e^{-bt}) \quad (7.11)$$

angenähert werden; aus den gemessenen Temperaturverläufen ergab sich

$$b \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \quad (7.12)$$

Führt man außerdem noch die Größe

$$\alpha = \frac{\kappa \pi^2}{\rho^2} \quad (7.13)$$

ein, so nimmt das Integral in Gl.(7.10) die Form

$$v_0 \cdot [-(-1)^h] \int_0^t e^{h^2 \alpha \xi} (1 - e^{-b\xi}) d\xi \quad (7.14)$$

an. Die Auswertung liefert

$$v_0 [-(-1)^h] \cdot \left\{ \frac{1}{h^2 \alpha} (e^{h^2 \alpha t} - 1) - \frac{1}{h^2 \alpha - b} [e^{(h^2 \alpha - b) \cdot t} - 1] \right\}. \quad (7.15)$$

Eine Abschätzung der Größe α kann mit Hilfe der in Abschn. 2.3.1.2. angegebenen Abmessungen und Materialkonstanten des Wärmewiderstandes R vorgenommen werden; dabei muß R - entsprechend dem eindimensionalen Modell der Meßanordnung - auf den Querschnitt des Kupferblockes KB (s. Abb. 2.13) "verdünnt" werden. Ist

$$\eta = \frac{F_R}{F_{KB}} \quad (7.16)$$

das Verhältnis der Querschnitte des Wärmewiderstandes R und des Kupferblockes KB, so gilt für die Materialkonstanten λ', ρ' und c' des "verdünnten" Wärmewiderstandes

$$\lambda' = \eta \cdot \lambda, \quad g' = \eta \cdot g \quad \text{und} \quad c' = \eta \cdot c. \quad (7.17)$$

Setzt man die Beziehungen (7.17) in Gl.(7.10) ein, so erhält man

$$\kappa = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\lambda}{g \cdot c} \quad (7.18)$$

und nach Einsetzen in Gl.(7.13)

$$\alpha = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\lambda}{g \cdot c} \cdot \frac{\pi^2}{\ell^2}. \quad (7.19)$$

Die Abschätzung liefert

$$a \approx 9 \, s^{-1}; \quad (7.20)$$

damit ist (s. Gl.(7.12))

$$a \gg b \quad (7.21)$$

und man kann in Ausdruck (7.15)

$$\frac{1}{n^2 a - b} \approx \frac{1}{n^2 a} \quad (7.22)$$

setzen. Die weitere Auswertung von (7.15) liefert

$$v_0 \left[-(-1)^n \right] \cdot \frac{1}{n^2 a} \cdot \left[e^{n^2 a \cdot t} - e^{(n^2 a - b) \cdot t} \right]. \quad (7.23)$$

Mit (7.23) erhält man dann für Gl.(7.9)

$$v(x, t) = v_0 \cdot \left(1 - e^{-bt} \right) \cdot \frac{1}{\ell} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{2\ell}{\pi} \right) \cdot \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin \frac{n\pi x}{\ell}. \quad (7.24)$$

Die in Gl.(7.24) auftretende Summe ist die Fourierreentwicklung der Funktion $f(x) = x$ im Intervall $0 < x < \ell$ ([15], S.473).

Dann gilt

$$v(x,t) = v_p(t) \cdot \frac{x}{\ell} \quad (7.25)$$

und die Differentiation liefert

$$\frac{\partial v(x,t)}{\partial x} = \frac{v_p(t)}{\ell} \quad (7.26)$$

Damit ist die Gültigkeit von Gl.(2.24) bzw. (7.4) bewiesen.

7.2. Wärmeverluste

Der Wärmeaustausch zwischen Absorber und Kalorimeter erfolgt im isothermen Kalorimeter nicht nur über den Wärmewiderstand R , sondern auch durch Wärmestrahlung, durch Konvektion der Luft und durch Wärmeleitung der Luft und der Temperaturfühler; deshalb ist die Beziehung

$$K = \frac{1}{R} \quad (2.28)$$

nur näherungsweise richtig.

Bei der in Abschn.2.2. dargestellten Theorie der Meßmethodik wird vorausgesetzt, daß dieser zusätzliche Wärmestrom entweder vernachlässigbar oder klein und durch das Newton'sche Abkühlungsgesetz darstellbar ist. Im folgenden soll gezeigt werden, daß diese Voraussetzung für die in Abschn.2.3. beschriebene Meßanordnung erfüllt ist⁺⁾ .

⁺⁾ Die dabei angestellten numerischen Abschätzungen gelten für die Anordnung zur Messung des kalorischen Defekts (s. Abschn.2.3.1.2.) und sollen nur einen Eindruck von der Größenordnung der einzelnen Anteile vermitteln.

Wärmeübertragung durch Konvektion der Luft tritt nicht auf, wenn der im Kalorimeter herrschende Druck p die Ungleichung

$$\left(\frac{p}{1.01 \cdot 10^5}\right)^2 < \frac{16.2}{d^3 \cdot \Delta T} \quad (7.27)$$

erfüllt [72]. Dabei ist

- p der Druck in Pa^{+) ,}
- d der Abstand zwischen Absorber und Mantel in cm und
- ΔT die Temperaturdifferenz in K.

Mit $d \leq 2$ cm und $T \leq 0.2$ K erhält man dann aus Gl.(7.27):

$$p < 3.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}, \quad (7.28)$$

d.h., daß schon bei Atmosphärendruck ($p = 1.0 \cdot 10^5$ Pa) keine Wärmeübertragung mehr durch Konvektion auftritt; bei dem im Kalorimeter herrschenden Druck von $\approx 1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa kann sie also völlig vernachlässigt werden.

Die Wärmeübertragung durch Wärmeleitung der Luft kann nach [72] wieder durch das Newton'sche Abkühlungsgesetz (2.12) beschrieben werden:

$$\dot{Q} = -K_L \cdot (T_P - T_0) \quad . \quad (7.29)$$

Für K_L gilt:

$$K_L = A_P \cdot \lambda_L \cdot g \quad . \quad (7.30)$$

^{+) 1 Pascal = 1 Pa = 1 N/m² $\approx 7.5 \cdot 10^{-3}$ Torr}

Dabei ist

- λ_L die spezifische Wärmeleitfähigkeit der Luft,
 A_P die Absorberoberfläche und
 g ein Faktor, der die Geometrie der Anordnung berücksichtigt.

Für g gilt

$$g = \frac{1}{d} \quad \text{für planparallele Platten,} \quad (7.31)$$

$$g = \left[r \cdot \ln \left(1 + \frac{d}{r} \right) \right]^{-1} \quad \text{für koaxiale Zylinder.} \quad (7.32)$$

Dabei ist

r der Radius des zylindrischen Absorbers.

Bei $1.0 \cdot 10^5$ Pa und Raumtemperatur (300 K) gilt für λ_L :

$$\lambda_L = 2.6 \cdot 10^{-4} \frac{W}{K \cdot cm} . \quad (7.33)$$

Dieser Wert ist so lange druckunabhängig, wie die mittlere freie Weglänge der Moleküle deutlich kleiner als die Gefäßdimensionen ist⁺). Ist die mittlere freie Weglänge größer als die Gefäßdimensionen ($p < 10^{-1}$ Pa), so gilt [29] :

$$\lambda_L = 2.9 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{p}{d} \left[\frac{W}{K \cdot cm} \right] . \quad (7.34)$$

Mit $p = 1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa und $d = 2$ cm ergibt sich aus Gl.(7.34):

$$\lambda_L = 1.1 \cdot 10^{-8} \frac{W}{K \cdot cm} . \quad (7.35)$$

Aus Gl.(7.30) - (7.32) erhält man dann schließlich

⁺) Bei $6.7 \cdot 10^{-1}$ Pa beträgt die mittlere freie Weglänge etwa 1 cm.

$$K_L = 1.4 \cdot 10^{-3} \frac{W}{K} \quad \text{für } p = 10^5 \text{ Pa,} \quad (7.36)$$

$$K_L = 6.1 \cdot 10^{-8} \frac{W}{K} \quad \text{für } p = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.} \quad (7.37)$$

Als Temperaturfühler wurden Thermoelente (TE) Chromnickel gegen Konstantan verwendet; da deren Wärmekapazität - verglichen mit der des Wärmewiderstandes R - sehr klein ist, gilt Gl.(2.24) und damit auch Gl.(2.26) hier auf jeden Fall:

$$\dot{Q} = - \frac{1}{R_{TE}} (T_P - T_0) \quad (7.38)$$

Aus Gl.(2.21) ergibt sich dann mit $\lambda_{TE} = 0.12 \frac{W}{K \cdot cm}$, $l = 2 \text{ cm}$ und $A = 7.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$:

$$K_{TE} = \frac{1}{R_{TE}} = 4.7 \cdot 10^{-6} \frac{W}{K} \quad (7.39)$$

Die Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung ist von PAULY [83] und SCHMIDT [99] ausführlich diskutiert worden. Aus dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz für die Abstrahlung eines nichtschwarzen Körpers

$$\dot{Q} = \varepsilon' \cdot A_P \cdot \sigma \cdot (T_P^4 - T_0^4) \quad (7.40)$$

erhält man durch eine Reihenentwicklung für den Fall kleiner Temperaturdifferenzen^{+) :}

$$\dot{Q} = \varepsilon' \cdot A_P \cdot \sigma \cdot T_0^3 \cdot (T_P - T_0) \quad (7.41)$$

⁺⁾ Bei $T_0 = 300 \text{ K}$ und einer Temperaturdifferenz von 0.2 K beträgt der Unterschied zwischen dem nach Gl.(7.40) bzw. (7.41) berechneten Wärmefluß etwa 0.1% [99].

Dabei ist

- ϵ' eine Funktion von ϵ_P , ϵ_M , A_P und A_M (s. Gl.(7.43)),
- ϵ_P die Emissivität des Absorbers,
- ϵ_M die Emissivität des Mantels,
- A_M die innere Oberfläche des Kalorimetergefäßes und
- σ die Stefan - Boltzmann - Konstante.

Setzt man

$$\epsilon' \cdot A_P \cdot \sigma \cdot T_0^3 = K_{STR} \quad , \quad (7.42)$$

so hat Gl.(7.41) wieder die Form des Newton'schen Abkühlungsgesetzes (2.12).

Für den Fall koaxialer Zylinder oder konzentrischer Kugeln⁺) erhält man für ϵ' [61]:

$$\epsilon' = \left[\frac{1}{\epsilon_P} + \left(\frac{1}{\epsilon_M} - 1 \right) \cdot \frac{A_P}{A_M} \right]^{-1} . \quad (7.43)$$

Da $A_P \approx 7.5 \text{ cm}^2$ und $A_M \approx 280 \text{ cm}^2$, d.h. $A_P \ll A_M$ ist, wird ϵ' praktisch durch die Emissivität ϵ_P des Absorbers bestimmt:

$$\epsilon' \approx \epsilon_P . \quad (7.44)$$

Um die Wärmeabstrahlung möglichst klein zu halten, wird man also Absorber mit geringer Emissivität wählen. Wie wir in Kap.3 gesehen haben, wurde der Absorber mit einer dünnen Folie aus Aluminium ($\epsilon_P = 0.05$) abgedeckt und in einem vergoldeten

⁺) Die Beziehung (7.43) gilt auch näherungsweise für den allgemeinen Fall eines konvexen Absorbers in einem konkaven Mantel [61] und ist deshalb für unsere Abschätzung völlig ausreichend.

($\varepsilon_P = 0.03$) Kupferzylinder gehalten (s. Abschn.2.3.1.). Der Kalorimetermantel bestand aus poliertem Kupfer ($\varepsilon_M = 0.03$). Unter Verwendung von Gl.(7.42) und (7.43) erhält man dann für $T = 300 \text{ K}$:

$$K_{STR} = 4.6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{W}}{\text{K}} . \quad (7.45)$$

Für den in der Meßanordnung benützten Wärmewiderstand R aus Silberstahl ($\lambda_{WW} = 0.36 \frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{cm}}$) ergibt sich aus Gl.(2.21) mit $l = 1.2 \text{ cm}$ und $A = 3.14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$:

$$K_{WW} = \frac{1}{R} = 9.4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{K}} . \quad (7.46)$$

Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Anteile am Gesamtwärmestrom in Tab.7.1 zusammengestellt.

Tab.7.1: Komponenten der Wärmeübertragung im nichtstationären isothermen Kalorimeter

Wärmeübertragung durch	Index von K	$K \left[\frac{\text{W}}{\text{K}} \right]$	rel. Einheiten
Wärmewiderstand	WW	$9.4 \cdot 10^{-3}$	1
Wärmeleitung der Luft	L		
$p = 1.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$		$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$
$p = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$		$6.1 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$
Wärmeleitung der Thermoelemente	TE	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$
Wärmestrahlung	STR	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$

Wie oben gezeigt wurde, lassen sich alle zum Gesamtwärmestrom beitragenden Komponenten durch das Newton'sche Abkühlungsgesetz (2.12) beschreiben. Dann kann der Gesamtwärmestrom ebenfalls durch Gl.(2.12) dargestellt werden:

$$\dot{Q} = K \cdot (T_P - T_0) \quad , \quad (2.12)$$

mit

$$K = K_{WW} + K_L + K_{TE} + K_{STR} = \frac{1}{R_{\Sigma}} \quad ; \quad (7.47)$$

dabei ist R_{Σ} der Gesamtwärmewiderstand und Gl.(2.27) gilt dann in der Form

$$E_{TH} = \frac{1}{R_{\Sigma}} \cdot \int_0^{t_{\infty}} [T_P(t) - T_0] dt \quad . \quad (7.48)$$

Von dieser Beziehung wurde in Abschn.2.2. Gebrauch gemacht.

Bei der Anwendung von Gl.(7.47) und (7.48) wird allerdings vorausgesetzt, daß die Größen K_{WW} , K_{TE} , K_L und K_{STR} während der Meßzeit konstant oder so klein sind, daß etwaige Änderungen keinen Einfluß auf die Genauigkeit des Meßergebnisses haben.

K_{WW} , K_{TE} und K_{STR} hängen bei konstanter Temperatur T_0 nur vom verwendeten Material ab. K_{WW} und K_{TE} sind außerdem nur schwach temperaturabhängig⁺). Während der Meßzeit wurden für T_0 Temperaturschwankungen von höchstens $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ K gemessen (s. Abschn.2.3.1.1.); damit ergibt sich aus Gl.(7.41) für K_{STR} eine Schwankung von ± 0.5 %. Da durch Wärmestrahlung ohnehin nur etwa 1 % der erzeugten thermischen Energie E_{TH}

⁺) Z.B. beträgt die Änderung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit von Silber-Stahl 0.1 %/K.

abgeführt wird, haben diese Schwankungen für die Messung des kalorischen Defekts in Anbetracht der erreichbaren experimentellen Genauigkeit (s. Kap.4) keine Bedeutung.

K_L ist zwar bei einem Druck von $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa druck- und temperaturabhängig (s. Gl.(7.34) und [64]), andererseits aber so klein (s. Tab.7.1), daß etwaige Schwankungen ebenfalls keine Rolle spielen. Bei einem Druck von $1.0 \cdot 10^5$ Pa werden dagegen etwa 15 % der erzeugten thermischen Energie E_{TH} durch Wärmeleitung der Luft abgeführt; dafür ist K_L aber in diesem Bereich praktisch druckunabhängig, so daß das Kalorimeter auch - wenn es die Fragestellung erfordert (s. Abschn.3.2.) - bei normalem Luftdruck betrieben werden kann.

7.3. Bestimmung der spektralen Energieflußdichte weicher Röntgenstrahlen aus Schwächungsmessungen

Bei der Berechnung des nicht absorbierten Bruchteils $k'_{NA,P}$ und des rückgestreuten Bruchteils k_{RS} (s. Abschn.7.4.2. und 7.5.2.) muß die spektrale Energieflußdichte $\varphi_0(h\nu)$ der verwendeten Röntgenstrahlung bekannt sein. Da für den Energiebereich 1 - 50 keV keine direkten spektrometrischen Verfahren zur Verfügung standen, wurde das Röntgenspektrum aus kalorimetrischen Schwächungsmessungen nach einem von TWIDELL [109] angegebenen Verfahren ermittelt.

7.3.1. Kalorimetrische Bestimmung der Schwächungskurven

Durch eine Materieschicht der Dicke d wird die Energieflußdichte

$$\varphi_0 = \int_0^{(h\nu)_{\max}} \varphi_0(h\nu) d(h\nu) \quad (7.49)$$

auf den Betrag

$$\varphi = \int_0^{(h\nu)_{\max}} \varphi(h\nu) d(h\nu) \quad (7.50)$$

geschwächt; dabei ist $\varphi_0(h\nu)$ die spektrale Energieflußdichte der einfallenden Strahlung und $\varphi(h\nu)$ die spektrale Energieflußdichte nach Durchlaufen der Schichtdicke d . Den Graphen der Funktion $\varphi = \varphi(d)$ bzw.

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = f(d) \quad (7.51)$$

bezeichnet man als Schwächungs- oder Transmissionskurve.

Zur Bestimmung der Schwächungskurven für die verwendete Röntgenstrahlung wurde eine modifizierte Ausführung des in Kap.2 beschriebenen Zwillingskalorimeters verwendet. Das Kalorimeter (s. Abb.7.1) besteht wieder aus zwei möglichst identischen

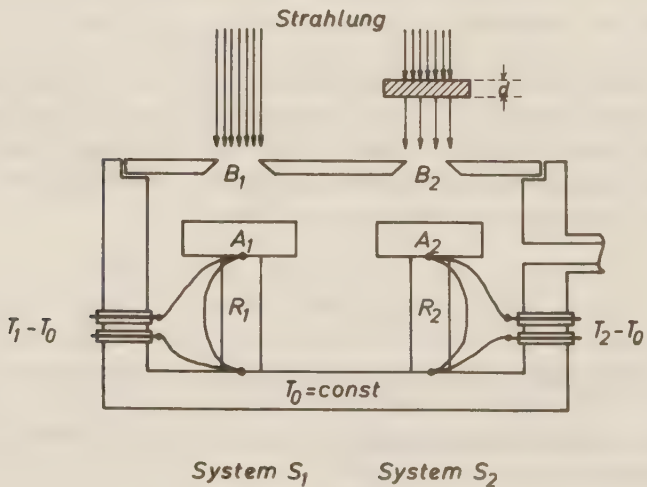


Abb.7.1: Schematische Schnittzeichnung des Zwillingskalorimeters zur Messung der Transmissionskurven

Systemen S_1 und S_2 in dem auf konstanter Temperatur T_0 gehaltenen Kalorimetergefäß (s. Abb.2.5). Durch zwei Meßblenden B_1 und B_2 wird annähernd die gleiche Strahlungsenergie E_1 bzw. E_2 ausgeblendet und in den beiden aus dem gleichen Metall bestehenden Absorbern A_1 und A_2 vollständig absorbiert. Die jeweils erzeugte thermische Energie $E_{TH,1}$ bzw. $E_{TH,2}$ fließt über die beiden Wärmewiderstände R_1 und R_2 ab und wird nach dem in Abschn.2.1.2. beschriebenen Verfahren gemessen.

Zur Bestimmung der Transmissionskurven werden nun im System S_2 zwischen Strahlenquelle und Meßblende B_2 Absorber verschiedener Dicke d gebracht. Der Strahlengang in S_1 bleibt unverändert und das System wird bei den einzelnen Messungen als "Monitor" benutzt; dadurch können Unterschiede in der jeweils eingestrahlten Energie E_2 entsprechend korrigiert werden. Bezeichnet man nun die bei einer Schichtdicke d (in S_2) jeweils gemessene thermische Energie mit $E_{TH,1}(d)$ bzw. $E_{TH,2}(d)$, so gilt

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{E_{TH,2}(d)}{E_{TH,2}(d=0)} \cdot \frac{E_{TH,1}(d=0)}{E_{TH,1}(d)} \quad | \quad (7.52)$$

wobei $E_{TH,1}(d=0)$ bzw. $E_{TH,2}(d=0)$ die bei der Schichtdicke $d = 0$ gemessene Energie ist.

Im Energiebereich weicher Röntgenstrahlen wird in der Regel für Schwächungsmessungen Aluminium als Absorbersubstanz verwendet. In Abb.7.2 sind die mit Aluminiumschichten verschiedener Dicke ermittelten Transmissionskurven $f(d)$ für die beiden Erzeugungsspannungen $U_E = 30$ kV und 50 kV dargestellt.

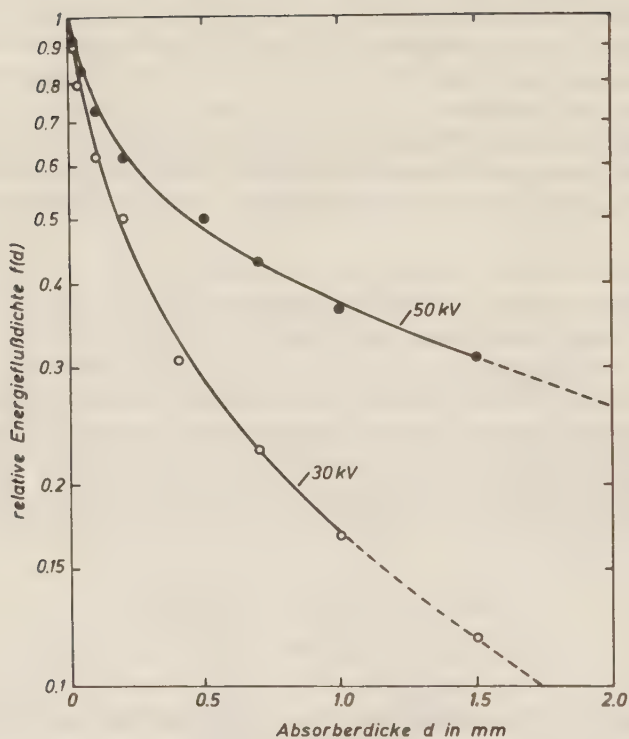


Abb. 7.2: Schwächungskurven $f(d)$ der verwendeten Röntgenstrahlung ($U_E = 30$ kV und 50 kV) in Aluminium

7.3.2. Ermittlung der spektralen Energieflußdichte

Zur Ermittlung der spektralen Energieflußdichte $\varphi_o(h\nu)$ aus den gemessenen Transmissionskurven $f(d)$ wurde ein von TWIDELL [109] angegebenes Verfahren verwendet:

Dabei wird zunächst aus einer angenommenen spektralen Verteilung $\varphi_0'(h\nu)$ eine Transmissionskurve $g(d)$ berechnet und mit der gemessenen Kurve $f(d)$ verglichen. Aus der Differenz $g(d) - f(d)$ lassen sich dann Korrekturfaktoren für die spektrale Anfangsverteilung $\varphi_0'(h\nu)$ ableiten. Nach erfolgter Korrektur wird eine neue Transmissionskurve $g(d)$ berechnet. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis die relative Abweichung

$$\Delta f_{rel} = \frac{|g(d) - f(d)|}{f(d)} \quad (7.53)$$

für jede Dicke d kleiner als ein vorgegebener Wert ist.

Die Berechnung der Transmissionskurve $g(d)$ erfolgt mit Hilfe des exponentiellen Schwächungsgesetzes

$$\varphi(h\nu) = \varphi_0(h\nu) \cdot e^{-\mu(h\nu) \cdot d} \quad (7.54)$$

Mit Gl.(7.50), (7.51) und (7.54) erhält man dann

$$g(d) = \frac{\varphi(d)}{\varphi_0} = \frac{1}{\varphi_0} \cdot \int_0^{(h\nu)_{max}} \varphi_0(h\nu) \cdot e^{-\mu(h\nu) \cdot d} \cdot \quad (7.55)$$

Ein Vergleich der berechneten Funktion $g(d)$ mit $f(d)$ ist nur dann erlaubt, wenn die gemessene Energieflußdichte $\varphi(d)$ von Primärquanten herrührt, die die Schichtdicke d ohne Wechselwirkung durchquert haben; der Streustrahlenanteil $\varphi_s(d)$ muß also vernachlässigbar klein sein.

Der relative Streustrahlenanteil $\varphi_s(d)/\varphi(d)$ wächst mit der Schichtdicke d [27]. Für die Bestimmung der spektralen Energieflußdichte $\varphi_0(h\nu)$ wurden deshalb nur solche Werte $\varphi(d)$ verwendet, für die

$$\frac{\varphi_s(d)}{\varphi(d)} < 0.01 \quad (7.56)$$

war. Eine Abschätzung, die mit Hilfe der in [27] und [117] angegebenen Beziehungen durchgeführt wurde, ergab

$$\text{für } U_E = 30 \text{ kV} \quad d < 1.0 \text{ mm} \quad \text{und} \quad (7.57)$$

$$\text{für } U_E = 50 \text{ kV} \quad d < 1.5 \text{ mm} . \quad (7.58)$$

In Abb.7.2 ist der Teil der Transmissionskurve, der nicht mehr zur Berechnung von $\varphi_0(h\nu)$ herangezogen wurde, gestrichelt gezeichnet.

Die für das Iterationsverfahren benötigte spektrale Anfangsverteilung $\varphi_0^1(h\nu)$ wurde aus den Transmissionskurven mit Hilfe einer Laplace - Transformation ermittelt [8,47,52,63,82,96,101,115]. Die Werte für den Schwächungskoeffizienten μ von Aluminium wurden [103] entnommen. In Anbetracht der Genauigkeit der Transmissionsmessungen wurde $\Delta f_{\text{rel}} = 0.01$ vorgegeben. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage SIEMENS 305 der Abteilung für Datenverarbeitung der Kliniken im Universitätskrankenhaus durchgeführt⁺). Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abb.7.3 dargestellt.

Für das Integral über die relative spektrale Energiefußdichte $\varphi_0(h\nu)/\varphi_0$ gilt mit Gl.(7.49)

$$\int_0^{(h\nu)_{\text{max}}} (\varphi_0(h\nu)/\varphi_0) d(h\nu) = \frac{\varphi_0}{\varphi_0} = 1 . \quad (7.59)$$

Das Maximum der Verteilung bei $h\nu = 9 \text{ keV}$ rührt von der charakteristischen Wolfram - L - Strahlung⁺⁺⁾ der Antikathode her.

⁺) Ich danke Herrn Dipl.-Phys. Karlheinz Matt, dem Leiter der Abteilung, für seine Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der Rechnungen.

⁺⁺⁾ Die wichtigsten L - Linien von Wolfram liegen zwischen 8.3 und 10 keV [103].

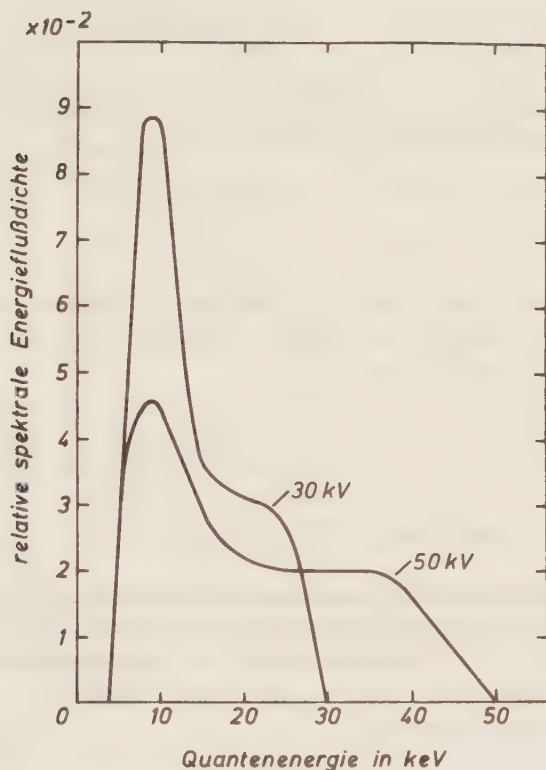


Abb.7.3: Relative spektrale Energieflußdichte $\varphi_0(h\nu)/\varphi_0$ der verwendeten Röntgenstrahlung ($U_E = 30$ kV und 50 kV)

UNSWORTH und GREENING haben den Beitrag $\varphi_{0,L}$ der Wolfram - L - Strahlung zur gesamten Energieflußdichte φ_0 für Erzeugungsspannungen zwischen 10 und 50 kV theoretisch und experimentell untersucht [110,111,57]. Sie finden für eine mit 1 mm Beryllium^{+) gefilterte Röntgenstrahlung}

^{+) Dies entspricht der Eigenfilterung der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenröhre (s. Abschn.2.3.2.).}

$$\text{für } U_E = 30 \text{ kV} \quad \varphi_{0,L}/\varphi_0 = 0.33 \quad \text{und} \quad (7.60)$$

$$\text{für } U_E = 50 \text{ kV} \quad \varphi_{0,L}/\varphi_0 = 0.19 \quad (7.61)$$

Eine entsprechende graphische Auswertung der in Abb.7.3 dargestellten Energieverteilung ergab

$$\text{für } U_E = 30 \text{ kV} \quad \varphi_{0,L}/\varphi_0 = 0.28 \quad \text{und} \quad (7.62)$$

$$\text{für } U_E = 50 \text{ kV} \quad \varphi_{0,L}/\varphi_0 = 0.20 \quad (7.63)$$

Da die Genauigkeit der hier und in [57] ermittelten Werte $\varphi_{0,L}/\varphi_0$ bei etwa $\pm 20 \%$ liegt, kann die Übereinstimmung als gut bezeichnet werden.

7.4. Der nicht absorbierte Bruchteil $k'_{NA,P}$

Die Größe des nicht absorbierten Bruchteils $k'_{NA,P}$ hat Einfluß auf die Auswahl der verwendeten Röntgenstrahlung (s. Abschn.2.3.2.). Außerdem werden die einzelnen Werte $k'_{NA,P}$ bei der Bestimmung von k_{KD} für die Abschätzung der akkumulierten Dosis benötigt.

7.4.1. Meßergebnisse

Die Messungen von $M_{NA,P}$ (Messung II) wurden mit dem in Abschn. 2.3.1.4. beschriebenen Einsatz an denselben Proben durchgeführt, die auch bei der Messung von M_{KD} (s. Kap.3) verwendet wurden. Als Metallabsorber wurde eine 1 mm dicke Bleischeibe verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab.7.2 dargestellt.

Aus Gl.(2.51) folgt mit $M_{KD} \approx 1^+)$ und $k_{RS,R} \ll 1$ (s. Abschn. 7.5.1.)

^{+) Bei den meisten Messungen von M_{KD} waren die Abweichungen vom Wert Eins kleiner als 4 %.}

$$k'_{NA,P} \approx M_{NA,P} ; \quad (7.64)$$

dann sieht man aus Tab.7.2, daß - abgesehen von PVC - bei $U_E = 50$ kV nur etwa 20 bis 35 % der eingestrahnten Energie in der Probe absorbiert werden (s. auch Tab.7.3). Andererseits folgt aus Gl.(4.4) für den Gesamtfehler $s(k_{KD})$ von k_{KD}

$$s(k_{KD}) \sim \frac{1}{1 - M_{NA,P}} , \quad (7.65)$$

d.h. $s(k_{KD})$ ist umso größer, je weniger Energie in der Probe absorbiert wird. Um $s(k_{KD})$ nicht zu groß werden zu lassen, wurde deshalb in der Regel auf eine Bestimmung von k_{KD} bei $U_E = 50$ kV verzichtet.

Tab.7.2: $M_{NA,P}$ für verschiedene Absorber. Die Erzeugungsspannung der verwendeten Röntgenstrahlung betrug 30 kV bzw. 50 kV.

Absorber	$U_E = 30$ kV	$U_E = 50$ kV
Graphit	0.527 ± 0.007	0.676 ± 0.008
Polyäthylen	0.700 ± 0.009	0.798 ± 0.006
Polystyrol	0.673 ± 0.007	0.778 ± 0.006
Polyamid	0.613 ± 0.011	0.734 ± 0.001
Polymethylmethacrylat	0.557 ± 0.008	0.697 ± 0.002
Polyvinylchlorid	0.170 ± 0.008	0.351 ± 0.011
Shonka-Plastik	0.514 ± 0.007	0.656 ± 0.002

Für die in Kap.3 benötigte Abschätzung der in den Proben akkumulierten Energiedosis muß der Bruchteil E_A/E der einfallenden Energie E , der in der Probe absorbiert wird, bekannt sein. Aus Gl.(2.1) und (2.31) folgt

$$\frac{E_A}{E} = (1 - k_{RS,P} - k'_{NA,P}) . \quad (7.66)$$

Für $k'_{NA,P}$ gilt:

$$k'_{NA,P} = M_{NA,P} \cdot M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}) . \quad (2.51)$$

Mit den aus Abschn.7.5.1.1. und Kap.3 für $k_{RS,R}$ und M_{KD} entnommenen Daten kann $k'_{NA,P}$ für $U_E = 30$ kV berechnet werden. Für $U_E = 50$ kV fehlen die Daten für M_{KD} ; man erhält jedoch eine für unsere Zwecke ausreichende Abschätzung, wenn man $M_{KD}(30kV) \approx M_{KD}(50kV)$ setzt.

Bei der Berechnung von E_A/E werden außerdem die Werte $k_{RS,P}$ benötigt. Aufgrund der Ergebnisse in Abschn.7.5.1.3. kann man für die untersuchten Proben bei der Abschätzung von E_A/E $k_{RS,P}(50kV) \approx 0.02$ ansetzen.

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tab.7.3 zusammengestellt; die abgeschätzten Werte wurden durch $\approx$ gekennzeichnet. Der Fehler $s(k'_{NA,P})$ wurde nach Gl.(4.7) berechnet. Auf eine Angabe des Fehlers von E_A/E wurde verzichtet, da er in der gleichen Größenordnung wie $s(k'_{NA,P})$ liegt und später nicht mehr benötigt wird.

7.4.2. Vergleich mit berechneten Werten

Da der nicht absorbierte Bruchteil $k'_{NA,P}$ der eingestrahelten Energie E im wesentlichen aus nicht absorbierten Quanten der einfallenden Strahlung besteht (s. Abschn.2.2.1.), kann eine

Tab.7.3: Bruchteil der nicht absorbierten Energie $k'_{NA,P}$ und Bruchteil der absorbierten Energie E_A/E für verschiedene Absorber

Absorber	$k'_{NA,P}$		E_A/E	
	$U_E=30kV$	$U_E=50kV$	$U_E=30kV$	$U_E=50kV$
Graphit	0.517 ± 0.007	≈ 0.66	0.465	≈ 0.32
Polyäthylen	0.676 ± 0.009	≈ 0.77	0.301	≈ 0.21
Polystyrol	0.656 ± 0.007	≈ 0.76	0.321	≈ 0.22
Polyamid	0.584 ± 0.011	≈ 0.70	0.396	≈ 0.28
Polymethylmethacrylat	0.541 ± 0.008	≈ 0.68	0.440	≈ 0.30
Polyvinylchlorid	0.164 ± 0.008	0.339 ± 0.011	0.818	0.641
Shonka-Plastik	0.494 ± 0.007	0.634 ± 0.002	0.487	0.345

einfache Abschätzung mit Hilfe des exponentiellen Schwächungsgesetzes (s. Abschn.7.3.2.)

$$\varphi(h\nu) = \varphi_0(h\nu) \cdot e^{-\mu(h\nu) \cdot d} \quad (7.54)$$

vorgenommen werden; diese Abschätzung dient vor allem zur Überprüfung der bei der Bestimmung von $k'_{NA,P}$ angewandten Meßmethodik.

Vernachlässigt man vorläufig den in $k'_{NA,P}$ enthaltenen Streustrahlenanteil, der etwa 1 bis 3 % der eingestrahnten Energie beträgt [46], so folgt aus den in Abschn.7.3.2. abgeleiteten Beziehungen

$$k'_{NA,P} = g(d) , \quad (7.67)$$

wobei d die Dicke des zylindrischen Absorbers ist. Aus Gl.(7.55) ergibt sich dann

$$k'_{NA,P} = \int_0^{(h\nu)_{max}} [\varphi_0(h\nu)/\varphi_0] \cdot e^{-\mu(h\nu) \cdot d} d(h\nu) \quad (7.68)$$

Für einige der untersuchten Stoffe, deren Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) in [30] tabelliert sind, wurde $k'_{NA,P}$ nach Gl.(7.68) berechnet; die Werte $\varphi_0(h\nu)/\varphi_0$ für $U_E = 30$ kV wurden dabei Abschn.7.3.2. und die Dichte ρ Abschn.2.4. entnommen. Zu den so erhaltenen Werten für $k'_{NA,P}$ wurde $k_F = 0.004$ (s. Kap.4) addiert, um die Absorption in der $0.75 \mu\text{m}$ dicken Aluminiumfolie zu berücksichtigen, mit der die Proben bei allen Messungen abgedeckt waren (s. Kap.3). Die berechneten Werte für $k'_{NA,P}$ sind zusammen mit den Meßergebnissen aus Tab.7.3 in Tab.7.4 dargestellt.

Tab.7.4: Vergleich der nach Gl.(7.68) berechneten Werte für $k'_{NA,P}$ mit den Meßergebnissen (s. Tab.7.3) für $U_E = 30$ kV

Absorber	berechnet	gemessen
Graphit	0.511	0.517
Polyäthylen	0.667	0.676
Polystyrol	0.628	0.656
Polymethylmethacrylat	0.515	0.541
Shonka-Plastik ⁺⁾	0.450	0.494

Wie aus Tab.7.4 ersichtlich, sind die gemessenen Werte $k'_{NA,P}$ alle größer als die berechneten Werte; dies ist verständlich, da bei der Berechnung nach Gl.(7.68) der Streustrahlenanteil vernachlässigt wurde. Eine grobe Abschätzung (Näheres s. [46]) ergab, daß dieser Streustrahlenanteil etwa 1 bis 3 % der ein-

⁺⁾ Bei Shonka-Plastik wurden für μ/ρ die entsprechenden Werte für Muskelgewebe aus [30] eingesetzt.

fallenden Strahlungsenergie beträgt, d.h. zu den berechneten Werten in Tab.7.4 müßte noch ein Wert zwischen 0.01 und 0.03 addiert werden.

Berücksichtigt man außerdem die Tatsache, daß die Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) im Energiebereich weicher Röntgenstrahlen ($U_p = 50$ kV) für die untersuchten Materialien nur mit einer Genauigkeit von etwa 10 % [103] bekannt sind, so kann die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten als befriedigend bezeichnet werden.

7.5. Der rückgestreute Bruchteil k_{RS}

Die Größe des rückgestreuten Bruchteils $k_{RS,R}$ ist für die Auswahl des Referenzabsorbers bestimmend; außerdem werden die einzelnen Werte $k_{RS,P}$ bei der Bestimmung von k_{KD} für die Abschätzung der akkumulierten Dosis benötigt.

7.5.1. Meßergebnisse

Die Messungen von M_{RS} wurden mit dem in Abschn.2.3.1.3. beschriebenen Einsatz durchgeführt (Messung III und IV). Die in den Abschnitten 7.5.1.2. bis 7.5.1.4. dargestellten Ergebnisse wurden an derselben Kombination Probe/Metall gewonnen, wie sie bei der Messung von M_{KD} (Messung I) verwendet wurde.

7.5.1.1. Metalle

Die Messungen wurden an den in Tab.2.2 aufgeführten Metallen vorgenommen. Die polierten Metallscheiben hatten eine Dicke von (2.00 ± 0.01) mm; dies ist ausreichend, um prak-

tisch Totalabsorption zu erhalten (s. Abschn.2.4.1.). Aus Gl.(2.78) ergibt sich mit $r = 7.50 \text{ mm}$ und $h = 15.00 \text{ mm}$

$$\omega_R = 0.895 . \quad (7.69)$$

Die Auswertung der Messungen erfolgte nach der Beziehung

$$k_{RS,R} = \left[\frac{\omega_R}{M_{RS,R} - 1} + 1 \right]^{-1} ; \quad (2.59)$$

der Fehler $s(k_{RS,R})$ von $k_{RS,R}$ wurde dabei nach Gl.(4.2) bzw. (4.8) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab.7.5 dargestellt.

Tab.7.5: Bruchteil der rückgestreuten Energie $k_{RS,R}$ für verschiedene Metalle

Metall	$U_E = 30 \text{ kV}$	$U_E = 50 \text{ kV}$
Kupfer	0.0488 ± 0.0032	0.0346 ± 0.0016
Silber	0.0147 ± 0.0016	0.0422 ± 0.0021
Gold	0.0169 ± 0.0012	0.0123 ± 0.0012
Blei	0.0172 ± 0.0012	0.0155 ± 0.0012

Wie aus Tab.7.5 ersichtlich, beträgt also der Bruchteil der rückgestreuten Energie bis zu 5 % der eingestrahnten Energie und liegt damit innerhalb der gleichen Größenordnung wie der kalorische Defekt k_{KD} (s. Kap.3).

Bei der Auswahl eines Metalls als Referenzabsorber waren folgende Gesichtspunkte ausschlaggebend:

1. kleiner "Streuverlust" $k_{RS,R}$ bei $U_E = 30$ kV bzw. 50 kV
2. praktisch vollständige Absorption der Primärstrahlung innerhalb einer Schichtdicke von etwa 1 mm

Aufgrund der Ergebnisse in Tab.7.5 wurde schließlich Blei als Referenzabsorber gewählt, da der Streuverlust bei 30 kV und 50 kV nicht viel größer als der von Gold ist; außerdem ist Blei billig und ist leicht zu verarbeiten.

Bei den Messungen von M_{KD} wurde die als Referenzabsorber dienende Bleischeibe ebenfalls mit einer 0.75 μ m dicken Aluminiumfolie abgedeckt, um die durch die langsame Oxydation der Metalloberfläche eintretende Änderung der Emissivität - und damit der Wärmeabstrahlungsverhältnisse - zu vermeiden. Messungen an der folienbedeckten Bleiprobe ergaben

$$\text{für } U_E = 30 \text{ kV} \quad k_{RS,R} = 0.0169 \pm 0.0008 \quad \text{und} \quad (7.70)$$

$$\text{für } U_E = 50 \text{ kV} \quad k_{RS,R} = 0.0148 \pm 0.0012 \quad . \quad (7.71)$$

Diese Werte werden in Kap.3 bei der Bestimmung von k_{KD} verwendet; ein Vergleich mit Tab.7.5 zeigt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit für Blei kein Unterschied zwischen den mit und ohne Folie gemessenen Werten besteht.

Wie schon in Abschn.2.2.3. erwähnt, wird bei der hier angewandten Meßmethodik zur Bestimmung von k_{RS} vorausgesetzt, daß der Querschnitt des einfallenden Strahlenbündels klein gegen den Zylinderquerschnitt und die Winkelverteilung der ausgesandten Streustrahlung isotrop ist.

Eine Abhängigkeit der rückgestreuten Energie vom Azimutwinkel φ kann ausgeschlossen werden, da die einfallende Röntgenstrahlung praktisch unpolarisiert ist [12]; diese Unabhängigkeit von φ konnte auch experimentell bestätigt werden [99].

Um die Abhängigkeit der rückgestreuten Energie vom Polarwinkel ϑ und den Einfluß des endlichen Querschnitts des primären Strahlenbündels zu überprüfen, wurde der Bruchteil der "eingefangenen" Energie $\omega \cdot k_{RS,R}$ in Abhängigkeit von ω , d.h. mit Zylindern verschiedener Höhe h , gemessen; $k_{RS,R}$ wurde dabei jeweils aus Gl.(2.59) berechnet. Um auch bei kleinem ω noch einen deutlichen Meßeffect zu erzielen, wurde die Messung an Kupfer mit $U_E = 30$ kV durchgeführt (s. Tab.7.5). Das Ergebnis der Messungen ist in Abb.7.4 dargestellt.

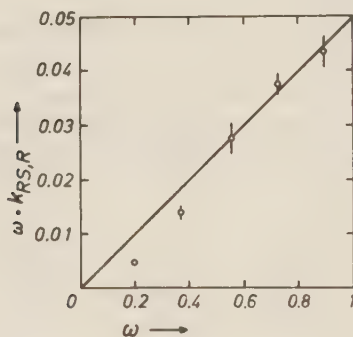


Abb.7.4: Abhängigkeit des "eingefangenen" Bruchteils der rückgestreuten Energie $\omega \cdot k_{RS,R}$ von ω für Kupfer bei $U_E = 30$ kV

Im Idealfall, d.h. bei isotroper Winkelverteilung der Streustrahlung und unendlich kleinem Querschnitt des Primärstrahlenbündels, müßten die Wertepaare ω und $\omega \cdot k_{RS,R}$ auf einer Geraden durch den Ursprung liegen. Wie aus Abb.7.4 ersichtlich, treten jedoch bei kleinen Werten von ω Abweichungen auf, die größer als der experimentelle Fehler sind. Die bei größerem ω gemessenen Werte liegen jedoch verhältnismäßig gut auf einer Geraden durch den Ursprung und man erhält für $\omega = 1$ aus Abb.7.4 $k_{RS,R} = 0.0495$ in guter Übereinstimmung mit dem in Tab.7.5 angegebenen Wert von 0.0488. Die Abweichungen bei kleinem ω sind wohl auf den endlichen Bündel-

querschnitt zurückzuführen, da die rückgestreute Energie bei Kupfer im wesentlichen aus Fluoreszenzstrahlung besteht (s. Abschn.7.5.2.), deren Winkelverteilung isotrop ist [46, 99].

7.5.1.2. Graphit

Die Anordnung der Kombination Probe/Metall ist in Abb.7.5 dargestellt (s. dazu Abb.2.16 und Abschn.2.3.1.3.).

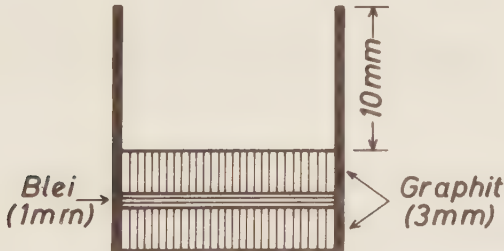


Abb.7.5: Anordnung der Kombination Probe/Metall bei der Messung des rückgestreuten Bruchteils k_{RS} (s. Abschn. 2.2.3. und 2.3.1.3.)

Die Bleischeibe ist 1.00 mm dick; jede der beiden Graphitscheiben hat eine Dicke von 3.00 mm. Bei einer Gesamthöhe des Zylinders von 17.00 mm erhält man dann aus Gl.(2.52) mit $h = 10.00$ mm

$$\omega_P = 0.800 . \quad (7.72)$$

Aufgrund der Ergebnisse in Abschn.3.2. und der Überlegungen in Abschn.5.1. wurde für Graphit $k_{KD} = 0$ angenommen und

k_{RS} nach Gl.(2.59) bestimmt; damit erhält man aus den Messungen für die Kombination Graphit/Blei

$$\text{für } U_E = 30 \text{ kV} \quad k_{RS,P} = 0.0175 \pm 0.0012 \quad \text{und} \quad (7.73)$$

$$\text{für } U_E = 50 \text{ kV} \quad k_{RS,P} = 0.0198 \pm 0.0025 \quad . \quad (7.74)$$

7.5.1.3. Kunststoffe

Die Messungen wurden an den in Tab.2.3 aufgeführten Kunststoffen vorgenommen. Die Anordnung der Kombination Probe/Metall entsprach der in Abb.7.5. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach

$$k_{RS,P} = \frac{1}{\omega_P} \cdot (M_{RS,P} - 1) \cdot M_{KD} \cdot (1 - k_{RS,R}) \quad (2.64)$$

mit

$$\omega_P = 0.800, \quad (7.72)$$

$$k_{RS,R} = 0.0169 \quad \text{für } U_E = 30 \text{ kV}, \quad (7.70)$$

$$k_{RS,R} = 0.0148 \quad \text{für } U_E = 50 \text{ kV}, \quad (7.71)$$

und M_{KD} aus Kap.3. Der Fehler $s(k_{RS,P})$ von $k_{RS,P}$ wurde nach Gl.(4.3) bzw. (4.9) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.6 dargestellt.

Tab.7.6: Bruchteil der rückgestreuten Energie $k_{RS,P}$ für verschiedene Kunststoffe und $U_E = 30 \text{ kV}$

Kunststoff	$k_{RS,P}$
Polyäthylen	0.0225 ± 0.0014
Polystyrol	0.0227 ± 0.0032
Polyamid	0.0200 ± 0.0030
Polymethylmethacrylat	0.0185 ± 0.0025
Polyvinylchlorid	0.0183 ± 0.0033

Die Streuverluste der verschiedenen Absorber sind also etwa gleich groß und betragen ungefähr 2 % der eingestrahlten Energie.

Für PVC wurde $k_{RS,P}$ auch bei $U_E = 50$ kV gemessen; dabei ergab sich

$$k_{RS,P} = 0.0198 \pm 0.0018 \quad . \quad (7.75)$$

7.5.1.4. Shonka-Plastik

Da Shonka-Plastik im wesentlichen aus Polyäthylen, Polyamid und Graphit besteht, sollte der Wert für $k_{RS,P}$ ebenfalls etwa 0.02 betragen. Die Auswertung der Messungen nach Gl.(2.64) (mit denselben Werten für ω_P und $k_{RS,R}$ wie in Abschn.7.5.1.3.) ergab

$$\text{für } U_E = 30 \text{ kV} \quad k_{RS,P} = 0.0192 \pm 0.0018 \quad \text{und} \quad (7.76)$$

$$\text{für } U_E = 50 \text{ kV} \quad k_{RS,P} = 0.0207 \pm 0.0010 \quad . \quad (7.77)$$

7.5.2. Vergleich mit einer Abschätzung nach SCHMIDT⁺⁾

Die in diesem Abschnitt vorgenommene Abschätzung dient vor allem zur Überprüfung der bei der Bestimmung von k_{RS} angewandten Meßmethodik. Außerdem liefert sie Aufschlüsse darüber, wie sich der rückgestreute Bruchteil der eingestrahlten Energie aus den verschiedenen Anteilen der Streustrahlung zusammensetzt.

⁺⁾ Dieser Abschnitt ist bewußt knapp gehalten, da ein ausführlicher Vergleich der Meßergebnisse mit der Abschätzung nach SCHMIDT [99] und mit MONTE - CARLO - Rechnungen in einem getrennten Bericht [46] erfolgt.

Der rückgestreute Bruchteil k_{RS} besteht aus gestreuten Quanten (kohärente Streuung und Compton - Streuung), Fluoreszenzstrahlung, sekundär erzeugter Bremsstrahlung und aus Photo-, Auger- und Compton-Elektronen.

Ausgehend von den Ansätzen von LIDEN und STARFELT [75] und GREENING und RANDLE [48] hat SCHMIDT [99] eine sorgfältige Abschätzung der einzelnen zu k_{RS} beitragenden Anteile vorgenommen. Dabei ergab sich, daß in dem hier interessierenden Energiebereich die Beiträge der sekundären Bremsstrahlung und der Compton-Elektronen vernachlässigt werden können.

Um einen Vergleich mit den Meßergebnissen aus Abschn.7.5.1. durchführen zu können, wurden die einzelnen Beiträge

k_{RS}^{KS}	(kohärente Streuung),
k_{RS}^{CS}	(Compton-Streuung),
k_{RS}^{FL}	(Fluoreszenzstrahlung),
k_{RS}^{PEL}	(Photoelektronen),
k_{RS}^{AEL}	(Auger-Elektronen)

und die Summe

$$k_{RS} = k_{RS}^{KS} + k_{RS}^{CS} + k_{RS}^{FL} + k_{RS}^{PEL} + k_{RS}^{AEL} \quad (7.78)$$

für die verwendete Röntgenstrahlung ($U_E = 30$ kV und 50 kV) nach [99] berechnet. Die für die Berechnung notwendigen Beziehungen und Datenangaben wurden [46] und die spektrale Verteilung der Röntgenstrahlung Abschn.7.3.2. entnommen. Die Ergebnisse sind in Tab.7.7 zusammengestellt.

Tab.7.7: Ergebnisse der Abschätzung des rückgestreuten Bruch-
teils k_{RS} für verschiedene Metallabsorber. Zur
Bedeutung von k_{RS}^{Index} s. Text.

Alle angegebenen Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

	Metall	k_{RS}^{KS}	k_{RS}^{CS}	k_{RS}^{FL}	k_{RS}^{PEL}	k_{RS}^{AEL}	k_{RS}
$U_E = 30 \text{ kV}$:	Kupfer	33	3	458	8	16	518
	Silber	63	4	117	12	4	200
	Gold	53	1	157	15	9	235
	Blei	54	1	164	15	9	242
$U_E = 50 \text{ kV}$:	Kupfer	42	12	267	10	8	339
	Silber	53	5	385	11	6	460
	Gold	63	3	123	15	8	212
	Blei	63	3	133	15	8	221

Wie aus Tab.7.7 ersichtlich, rührt der Hauptbeitrag zu k_{RS} von der Fluoreszenzstrahlung her; letzterer ist besonders hoch, wenn die Energieverteilung der verwendeten Röntgenstrahlung ihr Maximum in der Nähe der Absorptionskante des entsprechenden Materials hat. Dies ist z.B. für $U_E = 30 \text{ kV}$ bei Kupfer der Fall (s. Abb.7.3), dessen K - Kante bei 9.0 keV liegt. Charakteristisch ist auch das Verhalten von k_{RS} bei Silber (Energie der K - Kante: 25.1 keV). Bei $U_E = 30 \text{ kV}$ wird die K - Strahlung nur wenig angeregt und k_{RS}^{FL} ist entsprechend klein; bei $U_E = 50 \text{ kV}$ tragen dagegen alle Anteile des Röntgenspektrums, die über $E_\gamma = 25 \text{ keV}$ liegen, zur Erzeugung von Fluoreszenzstrahlung bei. Außerdem entnimmt man Tab.7.7, daß für Gold ($Z = 79$) und Blei ($Z = 82$) die Werte für k_{RS} praktisch gleich sind, entsprechend der kaum verschiedenen Ordnungszahl der beiden Materialien.

In Tab.7.8 werden die berechneten Werte k_{RS} mit den Messungen aus Abschn.7.5.1.1. verglichen.

Tab.7.8: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte k_{RS} für verschiedene Metallabsorber. In der letzten Spalte ist außerdem der berechnete Wert $(k_{RS} - k_{RS}^{KS})$ eingetragen.

Alle angegebenen Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

Metall	k_{RS}		$(k_{RS} - k_{RS}^{KS})$
	berechnet	gemessen	berechnet
$U_E=30kV$: Kupfer	518	488	485
	Silber	200	147
	Gold	235	169
	Blei	242	172
$U_E=50kV$: Kupfer	339	346	297
	Silber	460	422
	Gold	212	123
	Blei	221	155

Abgesehen von dem Wert für Kupfer bei $U_E = 50$ kV liegen alle berechneten Werte deutlich über den gemessenen. In der letzten Spalte von Tab.7.8 ist außerdem die berechnete Differenz $(k_{RS} - k_{RS}^{KS})$ eingetragen; hier ist die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten - wieder abgesehen von Kupfer bei $U_E = 30$ kV - bedeutend besser. Zur Berechtigung dieser Subtraktion ist folgendes zu bemerken:

Bei der Ableitung der entsprechenden Beziehung für den Verlust durch kohärente Streuung k_{RS}^{KS} wird der differentielle kohärente Streuquerschnitt

$$d\sigma_{coh}(\vartheta) = \frac{r_0^2}{2} \cdot f^2(\vartheta, E_f, z) \cdot (1 + \cos^2 \vartheta) d\vartheta \quad (7.79)$$

verwendet; dabei ist

- r_0 der klassische Elektronenradius
- ϑ der Polarwinkel des gestreuten Quants

und $f(\vartheta, E_\gamma, Z)$ der Formfaktor der kohärenten Streuung, der von der Energie E_γ des einfallenden Quants, vom Polarwinkel und von der Ordnungszahl Z des streuenden Atoms abhängt.

Eine einfache Abschätzung von k_{RS}^{KS} ist nur möglich, wenn man

$$f(\vartheta, E_\gamma, Z) \equiv 1 \quad (7.80)$$

setzt. Diese auch in [99] gemachte Annahme hat jedoch zur Folge, daß die für k_{RS}^{KS} erhaltenen Werte zu groß sind. Der Formfaktor ist nämlich im Energiebereich $E_\gamma \leq 50$ keV so stark richtungsabhängig, daß bei allen verwendeten Absorbermaterialien die meisten Quanten in Vorwärtsrichtung ($\vartheta \leq \pm 90^\circ$) gestreut werden [46]. Für die in Tab.7.8 aufgeführten Metallabsorber kann deshalb angenommen werden, daß $k_{RS}^{KS} \approx 0$ ist.

Da die verwendeten Beziehungen für die einzelnen Anteile von k_{RS} nur für homogene atomare Substanzen mit unendlicher Schichtdicke gelten, ist eine Berechnung des Streuverlustes $k_{RS,P}$ für die Kombination Probe/Metall mit Hilfe von [99] nicht möglich⁺). Aufgrund der bei den Metallabsorbern gefundenen guten Übereinstimmung zwischen gemessenen und abgeschätzten Werten kann jedoch abschließend festgestellt werden, daß die bei der Bestimmung von k_{RS} angewandte Meßmethodik zuverlässige Werte liefert.

⁺) Eine genauere Diskussion der Messungen von $k_{RS,P}$ findet sich in [46].

8. Literatur

- 1 F.H. Attix, W.C. Roesch: Radiation Dosimetry, Bd.1:
Fundamentals, Academic Press, New York, 1968
- 2 F.H. Attix, W.C. Roesch: Radiation Dosimetry, Bd.2:
Instrumentation, Academic Press, New York,
1966
- 3 L. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg (Ed.): Physical
Processes in Radiation Biology, Academic
Press, New York, 1964
- 4 L. Augenstein, E. Yeagers, J. Carter, D. Nelson: Radiation
Res.Suppl. 7 (1967), 128
- 5 P. Ausloos (Ed.): Fundamental Processes in Radiation
Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1968
- 6 Z.M. Bacq, P. Alexander: Fundamentals of Radiobiology,
Pergamon, Oxford, 1961, p.100
- 7 J.E. Barnes, F.E. Hoecker, L. Kevan: Radiation Res. 40
(1969), 235
- 8 G.E. Bell: Brit.J.Radiol. 9 (1936), 680
- 9 D.K. Bewley: Brit.J.Radiol. 36 (1963), 865
- 10 R.D. Birkhoff: in loc.cit. [3], p.145
- 11 R.M. Black: Nature 178 (1956), 305
- 12 M.A. Blochin: Physik der Röntgenstrahlen, VEB Verlag
Technik, Berlin, 1957
- 13 R.O. Bolt, J.G. Carrol (Ed.): Radiation Effects on Organic
Materials, Academic Press, New York, 1963
- 14 A.L. Bradshaw: Phys.Med.Biol. 10 (1965), 355
- 15 I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew: Taschenbuch der Mathe-
matik, Harri Deutsch, Frankfurt, 1962
- 16 M. Burton, J.S. Kirby-Smith, J.L. Magee (Ed.): Comparative
Effects of Radiation, Wiley, New York, 1960
- 17 H.S. Carslaw, J.C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids,
Clarendon Press, Oxford, 1959

- 18 J.G. Carter, T.M. Jelinek, R.N. Hamm, R.D. Birkhoff:
J.Chem.Phys. 44 (1966), 2266
- 19 K.H. Chadwick: Radiation Res. 44 (1970), 282
- 20 K.H. Chadwick: Dissertation, Utrecht, 1971
- 21 A. Charlesby: in loc.cit. [16], p.240
- 22 A. Charlesby: Atomic Radiation and Polymers, Pergamon,
Oxford, 1960
- 23 A. Charlesby: in loc.cit. [86], p.323
- 24 A. Charlesby: IEEE Transact.Nucl.Science NS-16 (1969)
- 25 L.G. Christophorou: Atomic and Molecular Radiation Physics,
Wiley-Interscience, London, 1971
- 26 J.W. Corbett: Electron Radiation Damage in Semiconductors
and Metals, Academic Press, New York, 1966
- 27 Ch.M. Davisson, R.D. Evans: Rev.Mod.Phys. 24 (1952), 79
- 28 M. Dole, C.D. Keeling: J.Amer.Chem.Soc. 75 (1953), 6082
- 29 D.B. Dove, B.G. Cole: AERE - R 3063 (1959)
- 30 R.D. Evans: in loc.cit. [1], p.94
- 31 U. Fano: Phys.Rev. 103 (1956), 1202
- 32 U. Fano: Phys.Rev. 118 (1960), 451
- 33 U. Fano: Ann.Rev.Nucl.Science 13 (1963), 1
- 34 U. Fano: in loc.cit. [102], p.13
- 35 U. Fano: in: Charged Particle Tracks in Solids and Liquids,
Inst. of Physics, Series No.8, London, 1970, p.1
- 36 H. Fischer, K.-H. Hellwege, U. Johnson, W. Langbein:
Makromolekulare Chem. 91 (1966), 64
- 37 H. Fischer, W. Langbein: Kolloid-Z.u.Z.Polymere 216/217
(1967), 329
- 38 D.M. Fleming, W.A. Glass: Radiation Res. 37 (1969), 316
- 39 D.M. Fleming: Health Physics 18 (1970), 135
- 40 J.H. Futrell, Tiernan, T.O.: in loc.cit. [5], p.171

- 41 F.W. Garber, M.Y. Nakai, J.A. Harter, R.D. Birkhoff:
J.Appl.Phys. 42 (1971), 1149
- 42 J. Geiger: Elektronen und Festkörper, Vieweg, Braunschweig, 1968
- 43 S. Genna, R.G. Jaeger, J. Nagl, A. Sanielevici: Atomic
Energy Rev. 1 (1963), 77
- 44 D.O. Geymer: Makromolekulare Chem. 100 (1967), 186
- 45 W.A. Glass: pers. Mitteilung
- 46 M. Goßrau, M. Säbel: GSFU - Report Nr. S-150; in Vorb.
- 47 M.A. Greenfield, R.D. Specht, P.M. Kratz, K. Hand:
J.Optical Soc.Am. 42 (1952), 6
- 48 J.R. Greening, K.J. Randle: Phys.Med.Biol. 13 (1968), 159
- 49 S.R. Gunn: Nucl.Instr.Meth. 29 (1964), 1
- 50 S.R. Gunn: UCRL - 50173, 1967
- 51 S.R. Gunn: Nucl.Instr.Meth. 85 (1970), 285
- 52 G.J. Hasl: Strahlentherapie 136 (1968), 196
- 53 A. Henglein: Einführung in die Strahlenchemie, Verlag
Chemie, Weinheim/Bergstr., 1969
- 54 H. Heusinger: Chimia 22 (1968), 277
- 55 A.F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen
Chemie, de Gruyter, Berlin, 1958
- 56 ICRU - Report Nr. 14 (1969)
- 57 ICRU - Report Nr. 17 (1970)
- 58 T. Iwata, T. Nihara: Phys.Lett. 23 (1966), 631
- 59 J. Jäger: Ann.Physik 22 (1969), 147
- 60 R.G. Jaeger, J. Nagl, A. Sanielevici: Strahlentherapie
126 (1965), 321
- 61 M. Jakob: Heat Transfer, Bd.2, Wiley, New York, 1957, p.4
- 62 C.D. Johnson, T.B. Rymer: Nature 213 (1967), 1045
- 63 D.E.A. Jones: Brit.J.Radiol. 13 (1940), 95

- 64 G. Joos: Lehrbuch der theoretischen Physik, AVG Geest & Portig, Leipzig, 1956, p.508
- 65 B.T. Kelly: Irradiation Damage to Solids, Pergamon, Oxford, 1966
- 66 R.W. King, N.J. Broadway, R.A. Mayer, S. Palinchak: in loc.cit.[67], p.84
- 67 J.F. Kircher, R.E. Bowman (Ed.): Effects of Radiation on Materials and Components, Reinhold, New York, 1964
- 68 O. Klemperer: in loc.cit.[3], p.127
- 69 E. Klontz: Phys.Rev. 82 (1951), 763
- 70 C.V. von Koch: Phys.Rev.Lett. 25 (1970), 792
- 71 J. Langelaar, R.P.H. Rettschnik, G.J. Hoijsink:
J.Chem.Phys. 54 (1971), 1
- 72 J.S. Laughlin, S. Genna: in loc.cit.[2], p.389
- 73 G. Leibfried: Bestrahlungseffekte in Festkörpern, Teubner, Stuttgart, 1965
- 74 W.F. Libby, L. Kevan: J.Chem.Phys. 39 (1964), 1288
- 75 K. Liden, N. Starfelt: Ark.Fysik 7 (1965), 427
- 76 J. Mandel: The Statistical Analysis of Experimental Data, Wiley-Interscience, New York, 1964
- 77 W.J. McConnell, R.D. Birkhoff, R.N. Hamm, R.H. Ritchie: Radiation Res. 33 (1968), 216
- 78 P. Milbers: Diplomarbeit, Erlangen, 1969
- 79 P. Milvy, S. Genna, N. Barr, J.S. Laughlin: 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy (Genf) 21 (1958), 142
- 80 E.A. Moelwyn-Hughes: Physikalische Chemie (bearbeitete Übersetzung von W. Jaenicke und H. Göhr), Thieme, Stuttgart, 1970
- 81 G.L. Montet, G.E. Myers: Carbon 9 (1971), 179
- 82 A. Norman, M.A. Greenfield: Radiation Res. 3 (1955), 407

- 83 H. Pauly: Diplomarbeit, Frankfurt, 1956
- 84 H. Pauly: Strahlentherapie 110 (1959), 462
- 85 B. Petree, P. Lamperti: J.Research(NBS) 71C (1967), 19
- 86 G.O. Phillips (Ed.): Energetics and Mechanisms in Radiation Biology, Academic Press, London, 1968
- 87 R.L. Platzman: Phil.Mag.(7) 44 (1953), 497
- 88 R.L. Platzman: in loc.cit. [102], p.20
- 89 H. Raether: Solid State Excitations by Electrons, in: Springer Tracts in Modern Physics, Bd.38 (Ed.: G. Höhler), Springer, Berlin, 1965, p.84
- 90 A.M. Rauth, J.A. Simpson: Radiation Res. 22 (1964), 643
- 91 E. Rexer, L. Wuckel: Chemische Veränderungen von Stoffen durch energiereiche Strahlung, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965
- 92 R.H. Ritchie, F.W. Garber, M.Y. Nakai, R.D. Birkhoff: Low Electron Mean Free Paths in Solids, in: Advances in Radiation Biology, Bd.3 (Ed.: L.G. Augenstein, R. Mason, M. Zelle), Academic Press, New York, 1969, p.1
- 93 H. Romfeld: pers. Mitteilung
- 94 M. Säbel, Th. Schmidt: Z.Naturforschung 24b (1969), 1338
- 95 A. Sanielevici, J. Nagl: Strahlentherapie 127 (1965), 560
- 96 W.L. Saylor: Phys.Med.Biol. 14 (1969), 87
- 97 Th. Schmidt, M. Säbel: Vortrag auf der Jahrestagung 1969 des Fachverbandes für Strahlenschutz, Berlin, 28. - 30.5.1969
- 98 Th. Schmidt: Vortrag auf der 8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biophysik, Gießen, 15./16. Okt.1970
- 99 Th. Schmidt: Dissertation, Erlangen, 1971
- 100 F.R. Shonka, J.E. Rose, G. Failla: Proc. 2nd U.N. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy 21 (1958), 184

- 101 L. Silberstein: Phil.Mag. 7 (1933), 375
- 102 G. Silini (Ed.): Radiation Research (Proc. of the 3rd International Congress of Radiation Research, Cortina d'Ampezzo, 1966), North Holland, Amsterdam, 1967
- 103 E. Storm, H.I. Israel: LA - 3753 (1967)
- 104 N. Swansson, C.J. Powell: J.Chem.Phys. 39 (1963), 630
- 105 N. Swansson, C.J. Powell: Phys.Rev. 145 (1966), 195
- 106 W. Swietoslawski: Microcalorimetry, Reinhold, New York, 1946
- 107 J. Teply (Ed.): Progress and Problems in Contemporary Radiation Chemistry, Bd.1, Prag, 1971
- 108 J.K. Thomas: Ann.Rev.Phys.Chem. 21 (1970), 17
- 109 J.W. Twidell: Phys.Med.Biol. 15 (1970), 529
- 110 M.H. Unsworth, J.R. Greening: Phys.Med.Biol. 15 (1970), 621
- 111 M.H. Unsworth, J.R. Greening: Phys.Med.Biol. 15 (1970), 631
- 112 O.G. Vendik: J.Phys.C(Proc.Phys.Soc.) (2) 1 (1968), 1318
- 113 V.V. Voevodskii, Y.N. Molin: Radiation Res. 17 (1962), 366
- 114 R. Voltz: in loc.cit. [107], p.139
- 115 P.K.S. Wang, R.J. Raridon, R.C. Crawford: Brit.J.Radiol. 30 (1957), 153
- 116 D.C. Waterman, M. Dole: J.Phys.Chem. 74 (1970), 1906
- 117 G. White-Grodstein: NBS Circular 583, Washington, 1957
- 118 J. Wilske, H. Heusinger: Int.J.Radiat.Phys.Chem. 2 (1970), 131
- 119 K. Wündrich: Kolloid-Z.u.Z.Polymere, 226 (1968), 116
- 120 R.A. Wullaert, R.J. Burian, J.B. Melehan, M. Kangilaski, J.E. Gates: in loc.cit. [67], p.277
- 121 H.K. Yang, O. Saito, M. Dole: J.Am.Chem.Soc. 89 (1967), 1980

9. Häufig benutzte Symbole

A	Querschnitt des Wärmewiderstandes R
A _P	Absorberoberfläche
A _M	innere Oberfläche des Kalorimetergefäßes
B	Bindungsenergie
C	Wärmekapazität
$\bar{D}$	mittlere Energiedosis
E	einfallende Strahlungsenergie
E _A	absorbierte Strahlungsenergie
E _{NA}	nicht absorbierte Strahlungsenergie
E _{TH}	thermische Energie
E _d	Versetzungenergie
E _e	kinetische Energie der Elektronen
E _γ	Quantenenergie
F _{Index}	s. z.B. Gl.(2.39)
G	G - Wert (s. Gl.(5.16))
I	Energieflußdichte
I _{max}	maximaler Röhrenstrom
K	Wärmeübertragungskoeffizient (Wärmestrom/Temperatur)
L	Strahlungsleistung
L _{ET}	linearer Energie-Transfer
M _{Index}	s. z.B. Gl.(2.42)
M	als Index für <u>M</u> antel
P	als Index für <u>P</u> robe
$\dot{Q}$	Wärmestrom (Energie/Zeit)
R	Wärmewiderstand
R _Σ	Gesamtwärmewiderstand
R	als Index für <u>R</u> eferenz

S_1	System 1 des Zwillingskalorimeters
S_2	System 2 des Zwillingskalorimeters
T	Temperatur
T_0	Temperatur des Kalorimetergefäßes
U_F	Erzeugungsspannung der Röntgenstrahlung
V	Volumen
Z	Ordnungszahl
c	spezifische Wärme
d	Probendicke
h	Zylinderhöhe
$h\nu$	Quantenenergie
k_F	in der Aluminiumfolie absorbiertes Bruchteil der einfallenden Energie E
k_{KD}	kalorischer Defekt
k_{NA}	nicht absorbiertes Bruchteil der einfallenden Energie E
k_{NA}^I	$= k_{SS} + k_{VS}$ (s. Abschn.2.2.1.)
k_{RS}	entgegen der Richtung der Primärstrahlung austretendes Bruchteil der einfallenden Energie E
k_{SS}	durch den Mantel des zylindrischen Absorbers austretendes Bruchteil der einfallenden Energie E
k_{VS}	in Richtung der Primärstrahlung durch die Grundfläche des Absorbers austretendes Bruchteil der einfallenden Energie E
l	Länge des Wärmewiderstandes R
p	Druck im Kalorimetergefäß
r	Absorberradius
$s(X)$	Standardabweichung der Größe X
t	Zeit
ΔH	Reaktionsenthalpie

α	Proportionalitätskonstante; s. Gl.(2.32)
β	Proportionalitätskonstante; s. Gl.(2.33)
ϵ	Emissivität
ϑ	Polarwinkel
λ	spezifische Wärmeleitfähigkeit
μ	linearer Schwächungskoeffizient
ϱ	Dichte
q	Energieflußdichte
$\varphi(h\nu)$	spektrale Energieflußdichte
ω	Bruchteil der "eingefangenen" Streustrahlung (s.Gl. 2.52))

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.Dr.H.Pauly, spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus für das reizvolle und interessante Thema, für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit und für seine stete Bereitschaft zu Diskussionen und Anregungen.

Herrn Prof.Dr.N.Fiebiger danke ich für sein Interesse und für die Unterstützung dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern am Institut für Physikalische und Medizinische Strahlenkunde danke ich für ihre freundschaftliche Anteilnahme, für ihre ständige Hilfsbereitschaft und für zahlreiche Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.Th.Schmidt für die Mitteilung persönlicher Erfahrungen und manch tatkräftige Hilfe.

Lebenslauf

Am 3. April 1939 wurde ich als Sohn des Maurermeisters Richard Säbel und seiner Ehefrau Elsbeth, geborene Krause, in Stettin geboren. 1945 mußten wir aus Pommern fliehen und gelangten schließlich im Juli des Jahres 1946 nach Bayern. Im September 1946 trat ich in die Volksschule in Markt-Bergel, Reg.-Bez. Mittelfranken, ein. Von 1949 bis 1953 besuchte ich die Oberrealschule in Rothenburg ob der Tauber und anschließend die Ohm - Oberrealschule in Erlangen. Dort legte ich auch im Juni 1958 die Reifeprüfung ab.

Nach Ableistung des Grundwehrdienstes begann ich im Wintersemester 1959/60 mein Physikstudium an der Universität Erlangen - Nürnberg. Im November 1962 bestand ich die Diplom-Vorprüfung und im Juni 1967 die Diplom-Hauptprüfung für Physik.

Seit Oktober 1967 bin ich als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Physikalische und Medizinische Strahlenkunde der Universität Erlangen - Nürnberg beschäftigt.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990